

169.730.6

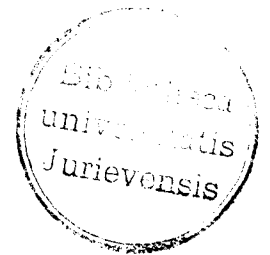
Изъ лабораторіи Юрьевского Фармацевтическаго Института.

# Къ химіи туйона и его дериватовъ.

Диссертація на степень магистра фармаціи

**Виктора Алехсѣевича Сиворцова**

Лаборанта Фармацевтическаго Института Юрьевского  
Университета.



**Юрьевъ.**

Типографія Эд. Бергмана, Рыцарская 17.  
1906.

## Литературная часть.

Предлагаемый вниманию изслѣдователей трудъ посвященъ изученію туйона, главной составной части цѣлой группы эфирныхъ маселъ: пижмы, полыни, туйи, донскаго можжевельника, шалфея и, можетъ быть, нѣкоторыхъ другихъ, состоящихъ въ большей или меньшей степени изъ туйона и его дериватовъ.

Эфирныя масла этой группы, подобно другимъ масламъ, не состоятъ изъ одного какого либо опредѣленнаго соединенія, какъ показываетъ прилагаемое ихъ описаніе, а представляютъ смѣси различныхъ химическихъ соединеній, принадлежащихъ къ самымъ разнообразнымъ по характеру органическимъ соединеніямъ.

Изъ представителей семейства сложноцвѣтныхъ содержатся масла указанной группы въ *Tanacetum vulg.* *Artemisia absynth.* и *Artemisia Barrelieri*; изъ семейства хвойныхъ находится въ *Thuja occidentalis*, а также въ *Juniperus Sabina*; изъ сем. губоцвѣтныхъ найдено лишь въ *Salvia officinalis*.

### Ol. tanacetii vulg.

Этомасло изслѣдовано было Liebig'омъ<sup>1)</sup>, Zeller'омъ, Persoz'омъ и Vohl'емъ<sup>2)</sup>. Два первыхъ изслѣдова-

1) Journ. f. prakt. chem. XXV (1841), 60; CR 13, (1841), 436.

2) Archiv d. Pharmac. 74, (1853), 16.

Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго факультета Императорскаго Юрьевского Университета.

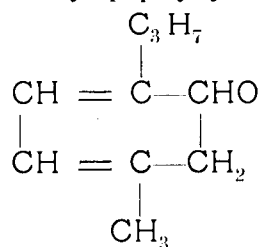
г. Юрьевъ, 19 мая 1906 года.

№ 749.

Деканъ: **Евецкій.**

Л 182163

теля изучили физическія свойства его. Persoz, а затем и Vohl установили, что при окисленіи *Ol. tanacetii* хромовой смѣсью образуется „камфора“. Бруйлянсъ<sup>1)</sup> разфракціонировалъ масло пижмы и нашель, что низкокипящая часть его состоитъ изъ углеводорода, кипящаго 160°, подробно имъ не изслѣдованнаго, можетъ быть пинена или камфена<sup>2)</sup>. Большая часть масла давала съ  $\text{NaHSO}_3$  кристаллическое соединеніе, изъ котораго разложеніемъ содою было выдѣлено вещество удѣльнаго вѣса 0,918, съ точкой кипѣнія 195°—196°. Соединеніе это названо авторомъ „танацетилгидрюромъ“. Оно возстановляетъ амміачный растворъ окиси серебра. Металлическимъ натріемъ возстановляется въ спиртъ. При нагрѣваніи съ  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и іодомъ превращается въ цимоль. При дѣйствіи пятихлористаго фосфора „танацетилгидрюръ“ даетъ дихлоридъ и цимоль. Хромовой кислотой окисляется въ уксусную и пропионовую кислоты. Азотной кислотой переводится въ кислоту „камфорную“, очевидно туйякамфорную. Къ сожалѣнію Бруйлянсъ не приводитъ ни свойствъ кислоты, ни условій полученія ея. Образованіе зеркала при обработкѣ амміачнымъ растворомъ серебра автору кажется достаточнымъ, чтобы считать выдѣленное имъ тѣло альдегидомъ. Бруйлянсъ приписываетъ ему формулу:



1) Ber. Ber. 11 (1878), 449.

2) Gildemeister, Aeth. Ael. 1890.

Эта составная часть была послѣ подвергнута подробному изслѣдованію Землеромъ и Валлахомъ (см. слѣд. стр.). Изъ высококипящей части (выше 205°) были изолированы камфора и борнеоль<sup>1)</sup>.

## 2. *Ol. absynth.* (*Artemis. absynth.*)

Изъ изслѣдованій Лебляна<sup>2)</sup> извѣстно, что это масло въ большей своей части состоитъ изъ фракціи 205°, представляющей соединеніе состава  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , переходящее при обработкѣ фосфорнымъ ангидридомъ въ цимоль и названное Бейльштейномъ и Купферомъ абсинтоломъ<sup>3)</sup>. Впослѣдствіи Землеръ<sup>4)</sup>, а за нимъ Валлахъ<sup>5)</sup> высказались за возможную тождественность абсинтола съ туйономъ и танацетономъ, на основаніи отношеній ихъ къ  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{NH}_3\text{O}$ ,  $\text{Br}$ . и др. (см. стр. 13 и 28). Уже послѣ того, какъ главная составная часть масла туйи-туйонъ былъ хорошо изученъ, произведено было на фабрикѣ Шиммеля болѣе обстоятельное изслѣдованіе всѣхъ составныхъ частей самого полыннаго масла<sup>6)</sup>.

*Ol. absynth.* было разфракціонировано, причемъ получены: 1) фракція 158°—168°, состоящая изъ фелландрена и незначительной части пинена; 2) фракція 200°—203°, состоящая изъ туйона; 3) фракція 210°—215° — изъ туйиловаго спирта свободнаго и въ видѣ сложныхъ эфировъ уксусной, валеріановой и

1) Ber. Schimmel 1895, 35.

2) Chem. Central Bl. (1846), 62.

3) Lieb. Ann. 170 (1873), 290.

4) Ber. Ber. 25 (1892), 3350.

5) Lieb. Ann. 286 (1895), 94.

6) Ber. Schimmel 1897, 51.

пальметиновой кислотъ, изъ которыхъ омыленіемъ полученъ чистый туйиловый спиртъ; 4) фракція  $260^{\circ}$ — $280^{\circ}$ , заключаетъ кадиненъ, что подтверждается полученіемъ хлорангидриа съ точкой плавленія  $117^{\circ}$ — $118^{\circ}$  (Soubeiran, Capitaine, Wallach<sup>1)</sup>).

### 3. *Ol. artemisiae Barrelieri.*

Первый изслѣдователь этого масла (фабрика Шиммеля и Ко.)<sup>2)</sup> указалъ, что оно по запаху напоминаетъ *Ol. tanacetii*, имѣетъ удѣльный вѣсъ 0,923, кипитъ  $180^{\circ}$ — $210^{\circ}$  и состоитъ почти нацѣло изъ туйона<sup>3)</sup>.

### 4. *Ol. thujae (Thuja occidentalis).*

Масло листьевъ туйи (жизненнаго дерева) было изслѣдовано Швейцеромъ, Янсомъ, Валлахомъ, Земмлеромъ и нами. Разфракціонировавъ это масло, Швейцеръ<sup>3)</sup> нашель, что главная составная часть его есть какое то камфоръ подобное тѣло. По изслѣдованіямъ Янса<sup>4)</sup> *Ol. thujae* состоитъ изъ безкислородной части, углеводорода съ точкой кипѣнія  $156^{\circ}$ — $161^{\circ}$ ; затѣмъ изъ двухъ кислородъ содержащихъ веществъ  $C_{10}H_{16}O$ —одного кипящаго  $195^{\circ}$ — $197^{\circ}$  и другого кипящаго  $197^{\circ}$ — $199^{\circ}$ . По ихъ вращательной способности Янсъ назвалъ первое лѣвымъ, а второе правымъ „туйоломъ.“ По позднѣйшимъ изслѣдованіямъ Валлаха<sup>5)</sup> углеводородъ оказался пиненомъ, такъ какъ даетъ соотвѣтствующее нитрозосоединеніе съ т. пл.  $130^{\circ}$ ,

1) Lieb. Ann. 238 (1887), 82.

2) Ber. Schimmel 1869 53; 1894, 51.

3) Journ. f. pr. Chem. 30 (1843), 376; Lieb. Ann. 52. (1844), 398.

4) Archiv. f. Pharmac. 221 (1883), 748.

5) Lieb. Ann. 272 (1883), 99.

а кислородъ содержащія вещества — лѣвовращающее фенхономъ, а правовращающее туйономъ. Высококипящая часть масла туйи по Валлаху содержитъ карвонъ.

### 5. *Ol. Salviae (Salvia officinalis).*

По изслѣдованіямъ Рохледера<sup>1)</sup>, Тильдена<sup>2)</sup>, а также Муира, Сугвира<sup>3)</sup>, Валлаха<sup>4)</sup> состоитъ изъ 4-хъ составныхъ началъ: 1) углеводорода, кипящаго  $156^{\circ}$ — $158^{\circ}$ , дающаго нитрозосоединеніе съ точкой плавленія  $130^{\circ}$ <sup>5)</sup> и тетрабромидъ съ точкой плавленія  $124^{\circ}$ — $125^{\circ}$ . Эти свойства, а также превращеніе углеводорода въ дипентенъ<sup>6)</sup> указываютъ на то, что это есть пиненъ, но Зейлеръ назвалъ его сальвеномъ<sup>7)</sup>. 2) фракція  $174^{\circ}$ — $178^{\circ}$  состоитъ изъ цинеола т. е. окиси терпина<sup>8)</sup>. 3) фракція  $198^{\circ}$ — $203^{\circ}$  представляетъ по Муиру „Salviol“. Земмлеръ<sup>9)</sup> въ 1892 г. показалъ, что сальвиоль представляетъ оптической изомеръ туйона или танацетона, въ чемъ въ послѣднее время онъ еще болѣе убѣдился. Валлахъ<sup>10)</sup> считаетъ сальвиоль химически вполне тождественнымъ съ туйономъ и танацетономъ на основаніи способности ихъ всѣхъ давать одинъ и тотъ же трибромидъ съ точкой плавленія  $121^{\circ}$ . Это предположеніе Вал-

1) Lieb Ann. 44 (1842), 4.

2) Ref. Jahr. Ber. f. Chm. (1877), 427.

3) Ref. Jahr. Ber. f. Chem. (1897), 957.

4) Lieb Ann. 286 (1895), 93.

5) Lieb. Ann. 252 (1889), 103.

6) Lieb. Ann. 227 (1885), 289.

7) Ber. Ber. 35 (1902), 550.

8) Lieb. Ann. 252 (1889), 103.

9) Ber. Ber. 25 (1892), 3351.

10) Lieb. Ann. 323, (1902), 333.

лахъ долженъ былъ еще разъ подчеркнуть, когда Зейлеръ не совсѣмъ вѣрно привелъ его слова въ своей статьѣ съ *Ol. Salviae*<sup>1)</sup>. Кромѣ перечисленныхъ составныхъ началъ въ шалфейномъ маслѣ находится еще борнеоль. Первыя указанія на это находимъ у Рохледера<sup>2)</sup>, а затѣмъ позднѣе Шиммель и К<sup>o</sup>. получили изъ *Ol. Salviae* и чистый борнеоль<sup>3)</sup>.

#### 6. *Ol. Sabinae* (*Juniperus Sabina*).

Для полноты литературнаго обзора эфирныхъ маселъ туйиловой группы необходимо еще коснуться эфирнаго масла казачьяго можжевельника, содержащаго сабинолъ и сабиненъ, имѣющіе генетическую связь со всей туйиловой группой, такъ какъ главныя составныя части его съ одной стороны при реакціяхъ возстановленія, а съ другой при окисленіи даютъ туйиловыя производныя.

Это зависитъ отъ того, что составныя части его относятся къ туйиловой группѣ, отличаясь отъ нея только тѣмъ, что содержатъ болѣе непредѣленныя соединенія чѣмъ, сами туйиловыя производныя. Чтобы не возвращаться болѣе къ литературѣ этого масла, мы остановимся на ней нѣсколько подробнѣе.

*Ol. Sabinae*, полученное и описанное Бегнинусомъ, Гоффманомъ, Веделемъ, было впервые изслѣдовано химически Дюма<sup>4)</sup>, затѣмъ

1) Ber. Ber. 38, (1902), 550.

2) Lieb. Ann. 44 (1842), 4.

3) Ber. Schimmel (1895), 40.

4) Lieb. Ann. 15, (1835), 159.

Грюнлингомъ\*), Валлахомъ<sup>1)</sup>, Леви<sup>2)</sup> и еще основательнѣе на фабрикѣ Шиммеля<sup>3)</sup>, затѣмъ Фроммомъ<sup>4)</sup>, Земмлеромъ<sup>5)</sup> и нами. Фракціонированной перегонкой изъ этого масла была выдѣлена еще Дюма<sup>6)</sup> часть, кипящая до 195°, состоящая изъ углеводорода. Фракція 195°—235°, составляющая большую часть масла, по изслѣдованіямъ Шиммеля, Фромма, состоитъ изъ спирта частью свободнаго, частью же въ соединеніи съ уксусной кислотой въ видѣ сложнаго эфира, названнаго Фроммомъ сабиноломъ. Высшая фракція 235°—310° состоитъ по Фромму изъ кадинена.

Первая фракція по Валлаху и Фромму<sup>7)</sup> состоитъ почти исключительно изъ углеводорода, кипящаго 156°—170°. Дюма, затѣмъ и Фроммъ полагали, что она представляетъ пиненъ, такъ какъ Grünling и Levy получили изъ нея терефталевою и теребиновую кислоты, въ чемъ однако сомнѣвались изслѣдователи послѣ Гильдемейстера — Гоффмана. Земмлеръ<sup>8)</sup> изъ *Ol. Sabinae* тщательной фракціонировкой выдѣлилъ часть съ точкой кипѣнія 162°—166°; уд. в.  $d = 0.840$ ;  $n_D = 1.402$ ;  $MR = 44.9$ . Теорія для  $C_{10}H_{16}$   $^1 = 44.4$   $^2 = 46.1$ .

\*) Ann. Chem. Pharm. 208, 74.

1) Lieb. Ann. 238 (1886), 82.

2) Ber. Ber. 18. (1885), 3206.

3) Schim. Ber. 1895, 39.

4) Ber. Ber. 31. (1898), 2025; 33, (1900), 1192.

5) Ber. Ber. 33, (1900), 1463; (35, 1902) 2045.

6) Lieb. Ann. 15. 1885, 159.

7) Ber. Ber. 31 (1898), 2025.

8) Ber. Ber. 33. (1900), 1463.

Приведенныя свойства, а также изученіе продуктовъ окисленія показали Земмлеру, что этотъ углеводородъ не пиненъ, а совершенно особенный терпень. Авторъ даетъ ему названіе „сабиненъ“. Дѣйствительно, окисляя сабиненъ хамелеономъ, Земмлеръ<sup>1)</sup> получилъ иные продукты, чѣмъ изъ пинена. Такъ получающійся сабиненгликоль  $C_{10}H_{18}O_2$  оказался съ точкой плавленія  $54^\circ$ , точ. к.  $148^\circ - 150^\circ$  при 15 мм.  $d = 1,021$   $n_D = 1,402$   $MR = 47,97$ . Теорія для  $C_{10}H_{18}O_2 = 47,41$ .

При обработкѣ слабой кислотой гликоль переходитъ въ дигидропсевдокуминовый спиртъ  $C_{10}H_{15}OH$  съ точкой кипѣнія  $242^\circ$ ; уд. в.  $d = 0,9572$ ;  $n_D$  1,5018;  $MR = 46,80$ . Теорія = 46,76.

Кромѣ гликола при окисленіи сабинена хамелеономъ образуется еще оксикислота  $C_{10}H_{16}O_3$  съ точкой плавленія  $57^\circ$ .

При дальнѣйшемъ окисленіи этой кислоты перекисью свинца образуется сабиненкетонъ  $C_9H_{14}O$  со слѣдующими свойствами: точ. к.  $213^\circ$ ;  $d = 0,945$ ;  $n_D$  1,4629.

Этотъ же кетонъ позднѣ выдѣленъ Земмлеромъ и изъ продуктовъ непосредственнаго окисленія сабинена хамелеономъ<sup>2)</sup>. Семикарбазонъ этого кетона, плавящійся  $135^\circ - 137^\circ$  при обработкѣ сѣрной кислотой далъ не кетонъ, а углеводородъ  $C_9H_{14}$  съ точ. к.  $165^\circ - 166^\circ$  уд. в.  $d = 0,839$ ;  $n_D = 1,4732$ .

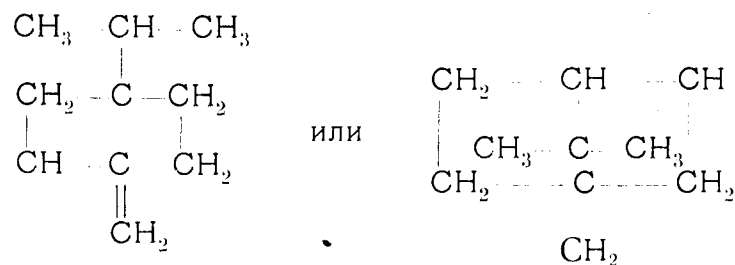
Сабиненъ при окисленіи бромомъ въ щелочномъ растворѣ переходитъ по изслѣдованіямъ того-же Землера въ  $\alpha$ -танацетогендикарбоновую кислоту съ точкой плавленія  $142^\circ$ . Возстановляя сабиненкетонъ

1) Ber. Ber. 33, (1900), 1463.

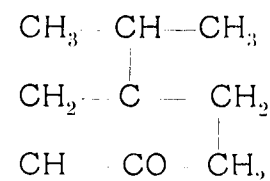
2) Ber. Ber. 35, (1902), 2046.

натріемъ въ спиртовомъ растворѣ, Земмлеръ получилъ спиртъ  $C_9H_{16}O$ . Физическія константы углеводорода  $C_{10}H_{16}$  указываютъ на присутствіе въ сабиненѣ лишь одной двойной связи, слѣдовательно должно признать по Земмлеру наличность въ немъ двухъ колець. Затѣмъ образованіе гликола  $C_{10}H_{16}(OH)_2$ , дающаго дигидрокуминовый спиртъ и оксикислоту  $C_{10}H_{16}O_3$ , вынудили принять въ сабиненѣ шестизвенное кольцо съ готовой изопропильной и метильной группами въ *para* положеніи.

Земмлеръ на основаніи этихъ данныхъ призналъ въ сабиненѣ ядро туйиловой группы и предложилъ его производнымъ строеніе псевдотуйиновыхъ соединений



Sabinen.



Sabinenketon.

Изъ этихъ формулъ вторая Земмлеромъ была признана менѣ вѣроятной и оставлена.

Главная составная часть *Ol Sabinae*, „сабиноль“, какъ уже было сказано, находится въ немъ отчасти въ свободномъ состоянii, больше же въ видѣ сложнаго эфира съ уксусной кислотой. Изъ этого эфира

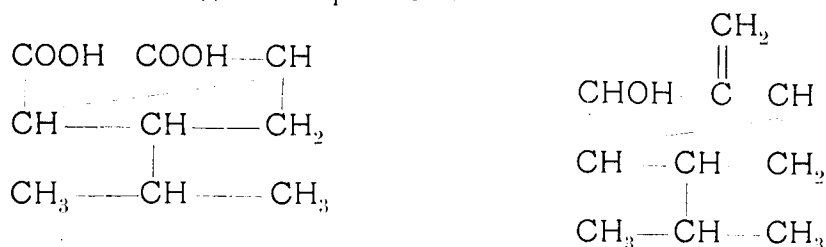
сабиноль впервые былъ полученъ Шиммелемъ, затѣмъ Фроммомъ, Земмлеромъ и нами. Свойства его по Фромму <sup>1)</sup>: точ. к. 208° · 209°; уд. в.  $d_{20} = 0,9432$ ;  $n_D = 1,488$ ; MR 46,5. Теорія для  $C_{10}H_{16}O$  <sup>1</sup> = 45,05;  $C_{10}H_{16}O$  <sup>2</sup> = 46,76.

По свойствамъ сабиноль хотя и весьма близко подходит къ танацетону, но отличается отъ него, такъ какъ представляетъ спиртъ, какъ показалъ впервые Фроммъ, а не кетонъ. Близость эта сказывается въ тождествѣ продуктовъ окисленія и возстановленія.

Земмлеръ пробовалъ возстановить сабиноль натріемъ въ этиловомъ спиртѣ, но при этомъ сабиноль не измѣнился. Когда-же авторъ <sup>2)</sup> примѣнилъ вмѣсто этиловаго амиловый спиртъ, то получилъ спиртъ  $C_{10}H_{18}O$ , съ точ. кип. 208°;  $d = 0,920$ ;  $n_D = 1,464$ .

Эти данныя указываютъ на то, что полученный спиртъ есть туйиловый (см. стр. 25).

Сабиноль подвергался окисленію Фроммомъ, Земмлеромъ и нами. При окисленіи его насыщеннымъ растворомъ хамелеона Фроммъ получилъ <sup>3)</sup> танацетогендикарбоновую кислоту съ точкой плавленія 142°. А такъ какъ этой кислотѣ, на основаніи дальнѣйшихъ изслѣдованій, (стр. 37) Фроммъ придаетъ строеніе I, то для сабинола выводится строеніе II:



1) Ber. Ber. 33, (1900), 1461.

2) Ber. Ber. 33, (1900), 1462.

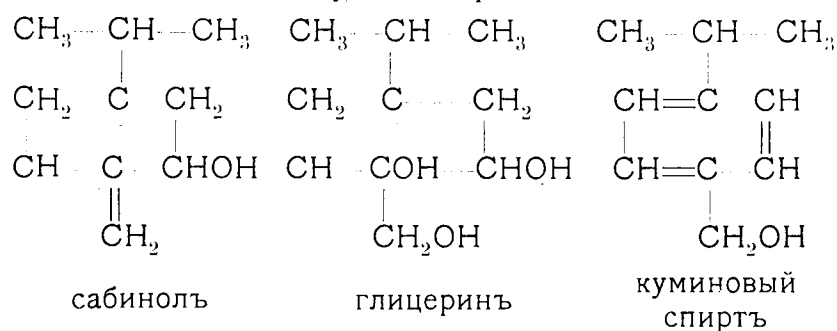
3) Ber. Ber. 30, (1898), 2030.

Совсѣмъ иные результаты получилъ Земмлеръ при окисленіи сабинола тоже хамелеономъ, а именно: окисляя его осторожно 2% растворомъ перманганата, Земмлеръ получилъ сабиненглицеринъ  $C_{10}H_{18}O_3$ , плавящійся 152° · 153°. При обработкѣ этого глицерина слабыми кислотами, получается куминовый спиртъ, съ точ. кип. 245°;  $d = 0,978$ ;  $n_D = 1,5217$ ; MR = 46,8; Теорія для  $C_{10}H_{14}O_3$  = 46,37.

Образованіе трехатомнаго спирта изъ сабинола служить, по мнѣнію Земмлера, указаніемъ на присутствіе въ сабинолѣ двойной связи не въ кольцѣ, а въ боковой цѣпи.

При окисленіи хромовой смѣсью продукта возстановленія сабинола — туйиловаго спирта, Земмлеръ получилъ кетонъ  $C_{10}H_{16}O$ , оксимъ котораго плавится 52° т. е. туйонъ.

Итакъ Земмлеръ, провѣривъ изслѣдованія Фромма надъ сабиноломъ и, подвергнувъ критическому обзору его взгляды на строеніе сабинола пришелъ къ выводу, что сабиноль и его производныя должны имѣть слѣдующее строеніе:



Изъ всего вышеприведеннаго обзора эфирныхъ маселъ разсматриваемой группы — Ol. tanacetii, Ol. ab-

synth, Ol. artem. Barcl., Ol. thujae, Ol. Sabinae и Ol. salviae, мы, дѣйствительно, видимъ, что во всѣхъ нихъ за исключеніемъ Ol. Sabinae находится одно и то же камфорѣ подобное тѣло, состава  $C_{10}H_{16}O$ , отличающееся нѣкоторыми свойствами оптическими и физическими. Земмлеръ<sup>1)</sup> различалъ ихъ по вращенію плоскости поляризаціи и по способности или неспособности образовывать съ  $NaHSO_3$  и  $NH_3O$  кристаллическія или некристаллическія соединенія. Такъ изслѣдованнымъ фракціи этихъ маселъ (80° — 90° при 14 мм.) танацетонъ, абсинтолъ, сальвонъ и туйонъ имѣли слѣдующія свойства.

1) Танацетонъ, вращающій  $+68^\circ$ , при кипяченіи и при обработкѣ кислотами измѣняетъ вращеніе; съ  $NaHSO_3$  и  $NH_3O$  даетъ твердыя соединенія; при окисленіи даетъ правовращающіе продукты.

2) Абсинтолъ даетъ твердые оксимъ и сѣрнистокислое соединеніе (Земмлеръ).

Различіе во вращеніи этихъ маселъ по Земмлеру зависитъ или отъ того, что въ самихъ маслахъ находятся правая, или лѣвая модификація одного и того же вещества, или отъ того, что лѣвыя инвертируются въ правыя. Впослѣдствіи въ этомъ еще больше убѣдился Земмлеръ, установивъ, что танацетилловый спиртъ при окисленіи даетъ кетонъ уже съ меньшимъ вращеніемъ, чѣмъ первоначальный и недающій твердаго сѣрнистокислаго соединенія. Поэтому совершенно вѣрно думалъ, что изъ танацетона можно получить туйонъ или сальвонъ.

3) Туйонъ и сальвонъ вращаютъ влѣво, не даютъ твердаго соединенія съ  $NaHSO_3$  и  $NH_3O$ , а при окисленіи даютъ тоже правовращающіе продукты.

1) Ber. Ber. 25, (1892), 3343; 27, (1894), 897.

Неспособность давать кристаллическія соединенія съ  $NaHSO_3$  и  $NH_3O$  была впослѣдствіи подробно обслѣдована Валлахомъ и доказано, что всѣ кетоны этой группы даютъ твердыя соединенія, если только примѣси не мѣшаютъ этому. Выдѣленные изъ бисульфида кетоны даютъ твердые оксимы, поэтому Валлахъ признаетъ ихъ идентичными въ химическомъ смыслѣ, чего не только не оспаривалъ Земмлеръ, а напротивъ первый онъ и высказалъ такое положеніе. Слѣдовательно физическое различіе кетоновъ осталось такое, какъ предполагалъ Земмлеръ.

Вышевысказанные взгляды Землера и Валлаха заставили въ самое недавнее время послѣдняго подвергнуть этотъ вопросъ вновь экспериментальной провѣркѣ. Автору<sup>1)</sup> удалось разрѣшить, представляютъ ли эти кетоны физическіе изомеры и тождественны ли они химически.

Для изслѣдованія Валлахъ какъ и Земмлеръ выфракціонировалъ изъ Ol. Thujae, Ol. tanacetii, Ol. Saviae, Ol. absynth и Ol. artemisiae порцію съ одной и той же точкой кипѣнія 200° — 205° и изучалъ ея физическія и химическія свойства, а въ частности способность образовывать оксимы и семикарбазоны. На основаніи своихъ изслѣдованій Валлахъ пришелъ къ выводу, что существуютъ двѣ, а можетъ быть и три модификаціи туйона, обозначенныя имъ  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Въ существованіи  $\alpha$  и  $\beta$ -туйона нельзя сомнѣваться, относительно же  $\gamma$  туйона и самъ Валлахъ допускаетъ, что это, быть можетъ, есть лишь смѣсь  $\alpha$  и  $\beta$  модификацій.

1) Валлахъ. Lieb Ann., 336. (1905), 267.

Эти двѣ модификаціи не относятся другъ къ другу, какъ зеркальныя изображенія и могутъ быть превращены одна въ другую обработкой КОН.

$\alpha$ -туйонъ (туйонъ).

Этотъ туйонъ вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво. Онъ даетъ два различныхъ семикарбазона — одинъ кристаллизующійся въ ромбическихъ призмахъ, а другой аморфный. Первый вращаетъ плоскость поляризаціи  $[\alpha]_D + 59,5^\circ$ . Плавится  $186^\circ - 188^\circ$ . Удѣльный вѣсъ при  $20^\circ = 1.12$ . При обработкѣ этого семикарбазона фталевымъ ангидридомъ Валлахъ получилъ чистый  $\alpha$ -туйонъ, вращающій  $[\alpha]_D = +10,23^\circ$ . Оксимъ  $\alpha$ -туйона жидкій. Онъ вращаетъ плоскость влѣво  $[\alpha]_D = +29,25^\circ$ . Второй семикарбазонъ, аморфный вращаетъ тоже вправо  $[\alpha]_D + 51,54^\circ$ , но плавится  $110^\circ$ .

При обработкѣ производныхъ  $\alpha$ -туйона спиртовымъ КОН, онъ переходятъ въ соединенія  $\beta$ -ряда. Поэтому  $\alpha$ -туйонъ при обработкѣ гидроксиламиномъ въ присутствіи свободнаго КОН даетъ не лѣвый, а правый оксимъ  $[\alpha]_D + 40,92$  см. таблицу стр. 17. При восстановленіи  $\alpha$ -туйона въ спиртовомъ растворѣ получается туйиловый спиртъ, при окисленіи котораго хромовой смѣсью, получается не  $\alpha$ -туйонъ, а исключительно  $\beta$ -туйонъ. Спиртовый растворъ  $H_2SO_4$ , при непродолжительномъ дѣйстви инвертируетъ  $\alpha$ -туйонъ въ  $\beta$ -туйонъ.  $\alpha$ -туйонъ равнымъ образомъ и  $\beta$ -туйонъ при окисленіи камелеономъ даютъ одну и ту же  $\alpha$ -туйякетоновую кислоту, плавящуюся  $74^\circ - 75^\circ$  и вращающую плоскость поляризаціи  $[\alpha]_D = +199^\circ$ .

$\beta$ -туйонъ (танаетонъ.)

Этотъ туйонъ, бывшій, по видимому, въ рукахъ различныхъ авторовъ, имѣлъ разное вращеніе; такъ у Землера онъ вращалъ  $[\alpha]_D + 30^\circ$ , тогда какъ у Чугаева  $[\alpha]_D + 79,26^\circ$ . Мы имѣли съ вращеніемъ  $[\alpha]_D + 74,26^\circ$ . По изслѣдованію же Валлаха<sup>1)</sup> онъ вращаетъ плоскость поляризаціи вправо  $[\alpha]_D = +76,16^\circ$  и даетъ правый семикарбазонъ, который характеренъ своимъ диморфизмомъ: одинъ родъ кристалловъ относится къ гексагональной системѣ; плавятся  $174^\circ - 175^\circ$ , удѣльнаго вѣса при  $25^\circ = 1,08$ , тогда какъ второй родъ кристалловъ относится къ ромбической системѣ; плавятся  $170^\circ - 172^\circ$  удѣльнаго вѣса при  $25^\circ = 1,11$ . Оксимъ  $\beta$ -туйона плавится  $54^\circ - 55^\circ$  и вращаетъ плоскость поляризаціи вправо  $[\alpha]_D = +105,1^\circ$ .

Описавъ свойства  $\alpha$  и  $\beta$ -туйоновъ, мы для наглядности и сравненія приведемъ въ таблицѣ данныя, полученныя Валлахомъ при изслѣдованіи кетонъ эфирныхъ маселъ всей группы: *Ol thujae*, *tanacetii*, *absynthi*, *artemisiae* и *salviae*.

1) Loco cit.

## Туйоны, выдѣленные изъ семикарбазоновъ.

## Ol. tanacet.

Изъ семикарбазона, плав. 174° - 175°, обработкой его фталевымъ ангидридомъ полученъ кетонъ, вращающій  $[\alpha]_D = +76,16^\circ$ .

## Ol. thujae.

Изъ семикарбазона съ т. плав. 106°—110°, обработкой его  $H_2SO_4$  полученъ туйонъ:

Точка кипѣнія 200° 202°  
Вращеніе  $[\alpha]_D = +19,86^\circ$

Изъ семикарбазона, плавящ. 186°, обработкой  $H_2SO_4$  полученъ туйонъ:

Точка кипѣнія 200° 201°  
Удѣльный вѣсъ  $d_{22} = 0,912$   
Лучепреломленіе  $n_D = 1,4503$   
Вращеніе  $[\alpha]_D = 5,13^\circ$

Изъ семикарбазона, плавящ. 186° обработкой фталев. ангидр. полученъ туйонъ, вращающій  $[\alpha]_D = -10,23^\circ$ .

## Оксимы изъ этихъ туйоновъ.

Туйонъ послѣдній  $[\alpha]_D = 10,23^\circ$ , изъ семикарбазона, плавящ. 186° далъ оксимъ:

Вращающій  $[\alpha]_D = -29,25^\circ$

Послѣ обработки оксима КОН онъ вращаетъ  $[\alpha]_D = +40,92$ .

Оксимъ его 54°—55°.  
Вращаетъ  $[\alpha]_D = +105,1^\circ$ .

## Т у й о н ы .

	Ol. thujae	tanacet.	absynth.	artemis.	salviae.
Точка кипѣнія . . . . .	200°—204°	200°—202°	—	—	200°—203°
Вращеніе $[\alpha]_D$ . . . . .	—8°—14°	+44,73°	—	+17,30°	+20,25°

Соотвѣтствующіе семикарбазоны чистые (большая часть):

1) Точка плавленія . . . . .	186°—188°	174°—175°	174°—175°	174°—175°	174°
Вращеніе $[\alpha]_D$ . . . . .	+59,83°	+218,04°	+223,67°	+212,13°	+206,6°

Кромѣ того получены еще карбозоны:

2) а. Точка плавленія . . . . .	150°—170°	—	120°—135°	150°	150°—152°
Вращеніе $[\alpha]_D$ . . . . .	+118,24°	—	+117,1°	+136,36°	+150,12°
б. Точка плавленія . . . . .	123°—145°	—	—	+136°—140°	—
Вращеніе $[\alpha]_D$ . . . . .	+106,78°	—	—	+111,23°	—

Некристаллизующіеся семикарбазоны:

3) а. Точка плавленія . . . . .	100°—110°	—	—	—	—
Вращеніе $[\alpha]_D$ . . . . .	+51,54°	—	—	—	—
б. Точка плавленія . . . . .	106°—110°	—	—	—	—
Вращеніе $[\alpha]_D$ . . . . .	+46,57°	—	—	—	—

На основаніи приведенныхъ экспериментальныхъ данныхъ Валлахъ<sup>1)</sup> заключаетъ, что *Ol. thujae* содержитъ почти исключительно лѣвый  $\alpha$ -туйонъ, *Ol. tanacetii* правый или  $\beta$ -туйонъ, а *Ol. absynth.* большое количество  $\beta$ -туйона и малое  $\alpha$ -туйона. *Ol. artemis.* и *Ol. salviae* содержатъ смѣсь поровну  $\alpha$  и  $\beta$ -туйоновъ. Такимъ образомъ былъ подтвержденъ вполнѣ взглядъ Земмлера<sup>2)</sup>, уже приведенный выше.

Изъ всего вышеизложеннаго мы ясно видимъ, что эфирныя масла разсматриваемой группы содержатъ одинъ и тотъ же кетонъ состава  $C_{10}H_{16}O$ , хотя и различнаго наименованія (туйонъ, танacetонъ, сальвонъ, абсинтолъ), различающійся лишь своими оптическими свойствами; во вторыхъ видимъ, что другія составныя части этихъ эфирныхъ маселъ представляютъ соединенія гидроароматическаго ряда, преимущественно терпены углеводороды. Эти соединенія составляютъ у упомянутыхъ маселъ преобладающую ихъ составную часть, какъ и у большинства другихъ эфирныхъ маселъ, а кислородъ содержащія соединенія, выдѣленные изъ нихъ кромѣ туйоновъ, весьма различны по химическому характеру; эфиры сложные, спирты, кетоны и пр. играютъ подчиненную роль, въ другихъ же маслахъ наблюдается обратное явленіе. Что же касается взаимной связи между указанными составными частями, то въ данномъ случаѣ она не выступаетъ столь опредѣленно, какъ при другихъ эфирныхъ маслахъ, въ которыхъ генетическая связь между кислородсодержащими составными частями и безкислородными признается въ большин-

1) Loco citat.

2) Ber. Ber. 27, 897, 1895.

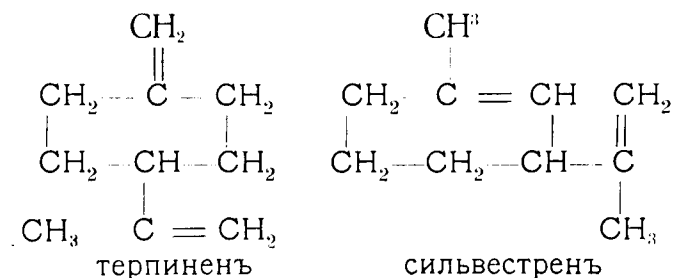
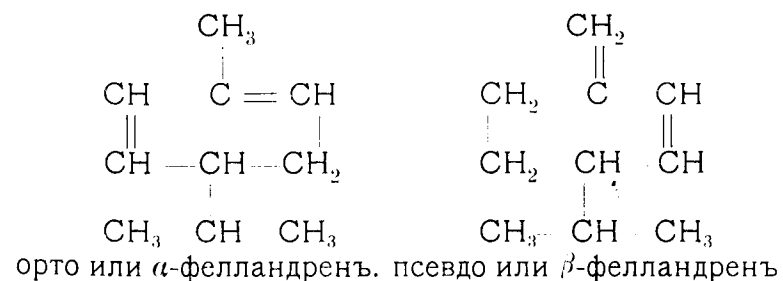
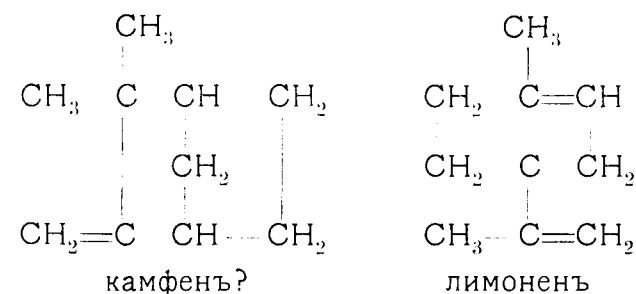
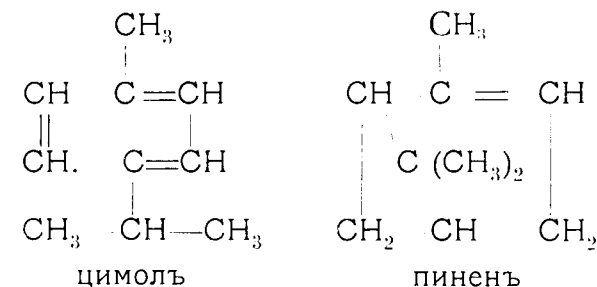
ствѣ случаевъ несомнѣнно существующей. Такой взглядъ опирается на обширномъ фактическомъ матеріалѣ, указывающемъ, что многія кислородсодержащія составныя части могутъ быть получены изъ терпеновъ и обратно могутъ быть превращены въ послѣдніе. Отсюда можно сдѣлать такой выводъ, что, когда будетъ извѣстно съ точностью, какіе законы управляютъ разнообразными превращеніями терпеновъ, совершающимися въ природѣ, какіе законы управляютъ налеганіемъ атомовъ къ непредѣльнымъ соединеніямъ этой своеобразной группы веществъ, тогда явится возможность познать тѣ тонкія, неподдающіяся пока осуществленію въ лабораторіяхъ, химическія превращенія въ терпеномъ ряду и воспроизводить ихъ искусственно. Излишне указывать, какое бы огромное значеніе имѣло это для синтезовъ природныхъ органическихъ соединеній и какой бы колоссальный переворотъ произошелъ въ technikѣ. Надо полагать, это время не за горами, такъ какъ все больше и больше раскрываются своеобразныя особенности эфирныхъ маселъ, благодаря чему многія изъ нихъ уже теперь получаютъ синтетически, какъ наприм. масло горькихъ миндалей, горчичное, тимолъ, ментолъ, терпены, орто, мета и пара ряда. Но помимо этой, такъ сказать, утилитарной цѣли, проникновеніе въ природу терпеновъ, имѣетъ еще глубокое біологическое значеніе, обѣщающее раскрытіе въ будущемъ невидимые намъ процессы, совершающіеся въ растительномъ царствѣ. Такъ процессъ образованія эфирныхъ маселъ и даже ихъ роль для жизни растений являются пока вопросами открытыми, хотя попытки разяснить это уже дѣлаются (Шарабо). Въ настоящее время можно предполагать,

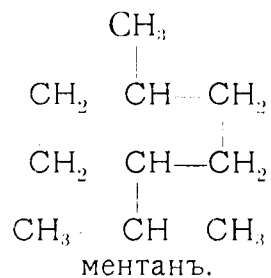
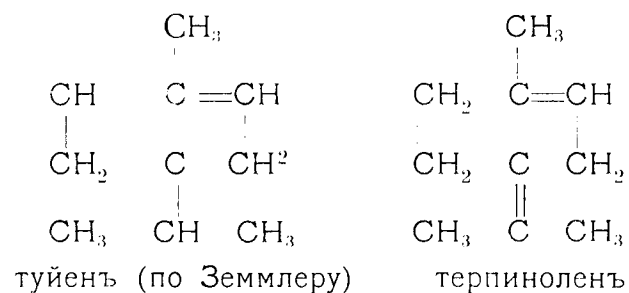
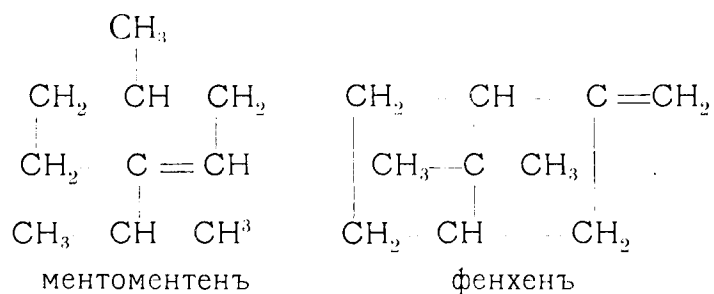
не смотря на скудность данныхъ, что эфирныя масла играютъ роль въ физиологіи растений, а не являются веществами ненужными для нихъ или отбросами. Окончательный отвѣтъ на эти вопросы, очевидно, намъ дастъ химія терпеновъ, пока еще, не смотря на усиліе цѣлой плеяды блестящихъ работниковъ, не сказавшая не только послѣдняго слова, но и неразъяснившая многіе самые существенные вопросы. Такъ наприм. вопросъ о строеніи многіхъ терпеновъ и ихъ производныхъ нельзя по сіе время считать вполне выясненнымъ. Различными, выдающимися изслѣдователями въ этой области приводятся вѣсскіе аргументы въ пользу того или другого строенія, казалось бы уже не требующіе дополненій, но открытіе новыхъ фактовъ нерѣдко столь рѣзко ихъ измѣняютъ или существенно дополняютъ, что приходится отъ нихъ (аргументовъ) отказаться. Но если мнѣнія и взгляды на строеніе отдѣльныхъ терпеновъ иногда и расходятся, то все же фактическая основа ихъ остается непреложною и является краеугольнымъ камнемъ для послѣдующихъ, уже окончательныхъ обобщеній.

Въ настоящее время различаютъ около десяти терпеновъ съ установленнымъ строеніемъ. Одни изъ нихъ находятся въ эфирныхъ маслахъ готовыми, какъ цимоль, пинень, камфень, сивлестренъ, лимонень, фелландренъ, терпинень и другіе. Иные же получены изъ соответствующихъ кислородъ содержащихъ соединений, какъ фенхень, карвестренъ, терпинолень, туйень, ментень и др.

Въ химическомъ отношеніи важнымъ критеріемъ для характеристики того или другого терпена является присутствіе и содержаніе въ немъ количества

этиленныхъ и діагональныхъ связей, какъ видно изъ приведенныхъ схемъ:





Громадное количество разнообразных кислородсодержащих терпеновых соединений рассматривается или как производные только что перечисленных типов<sup>1)</sup>, или других — имъ родственныхъ.

Туйонъ и его производныя не укладываются, какъ увидимъ далѣе, въ группы доселѣ извѣстныхъ тер-

1) Примѣчаніе. Цимоль, разумѣется, мы не относимъ къ терпенамъ, но помѣстили его въ эту группу, какъ соединеніе, имѣющее извѣстную генетическую связь съ терпенами.

пеновъ по своему своеобразному характеру, чѣмъ и объясняется особенное усиліе чуть не ли всѣхъ наиболѣе видныхъ изслѣдователей въ области терпеновъ (Валлахъ, Земмлеръ, Вагнеръ, Кондаковъ, Чугаевъ и др.) изучить ихъ.

Изъ изслѣдованій этихъ ученыхъ видно, что, не смотря на всю тонкость постановки опытовъ и остроумнѣйшія соображенія о конституціи туйона, этого ядра всего туйиловаго ряда, все же вопросъ этотъ оставался спорнымъ вплоть до тѣхъ поръ, пока проф. И. Л. Кондаковъ не предложилъ для него новое строеніе на основаніи критической оцѣнки литературы этого вопроса и фактическаго матеріала настоящей работы, предложенной имъ мнѣ и произведенной подъ его руководствомъ.

Въ дальнѣйшемъ изложеніи я предлагаю вниманію читателя только литературу туйона, такъ какъ о другихъ членахъ этого ряда уже достаточно сказано выше, а если понадобится о нихъ что либо сказать сверхъ того, я коснусь еще разъ.

### Т у й о н ъ.

Такъ названный впервые выдѣлившимъ его изъ *Ol. thujae*, Швейцеромъ<sup>1)</sup>, переименованный впослѣдствіи Янсомъ въ „туйолъ“, былъ признанъ первымъ сходнымъ съ камфорой. Jahns<sup>2)</sup> раздѣлилъ главную часть масла туйи на двѣ фракціи; 1) 195°—197°, 2) 197°—199°; первая изъ нихъ правовращающая, вторая лѣвовращающая. Элементарный анализъ этихъ фракцій далъ числа, со-

1) Lieb. Ann. 52, (1844) 398.

2) Archiv d. Pharm. 221, (1883) 748.

отвѣтствующія составу  $C_{10}H_{16}O$ . Изъ химическихъ свойствъ „туйола“ Янсъ указаль, что при дѣйствіи на него јода, образуется нѣкоторое количество карвакрола. Съ пятисѣрнистымъ фосфоромъ изъ „туйола“ получается цимоль. Крѣпкая азотная кислота окисляетъ „туйоль“ въ щавелевую кислоту и смолообразныя тѣла. Приблизительно чрезъ 10 лѣтъ появляется новое изслѣдованіе объ эфирномъ маслѣ туйи Валлаха<sup>1)</sup>, которымъ было установлено, что „туйоль“ Янса состоитъ изъ двухъ разныхъ кетонъ — фенхона и туйона, присутствіе которыхъ подтверждалось изученіемъ цѣлаго ряда ихъ физическихъ и химическихъ свойствъ.

Свойства туйона выдѣленнаго Валлахомъ таковы:

Точка кипѣнія  $200^{\circ}$ — $201^{\circ}$   
 Удѣльный вѣсъ  $d_{20} = 0,9175$   
 Лучепреломленіе  $n_D = 1,45119$   
 Молекулярная рефракція 45,61.

Туйонъ съ гидроксиламиномъ даетъ оксимъ, плавящійся  $54^{\circ}$ . При обработкѣ этого оксима пятихлористымъ фосфоромъ Валлахъ получилъ оксимъ съ точкой плавленія  $90^{\circ}$ <sup>2)</sup>, а при обработкѣ крѣпкой сѣрной кислотой получилъ второй изотуйоноксимъ съ точкой плавленія  $119^{\circ}$ — $120^{\circ}$ . Обработывая туйонъ растворомъ полуторахлористаго желѣза, Валлахъ<sup>3)</sup>, какъ и Янсъ, получилъ карва-

1) Lieb. Ann. 272, (1893), 102.

2) Lieb. Ann. 277, (1893), 150.

3) Lieb. Ann. 286, (1896), 106.

кроль. Эта реакція имѣла весьма важное значеніе для уясненія строенія туйона, такъ какъ указывала на близкое отношеніе его къ карвону и карвакролу.

При нагрѣваніи съ муравьинокислымъ аммоніемъ, туйонъ даетъ соотвѣтствующій аминъ, хлористоводородная соль котораго, разлагаясь при нагрѣваніи даетъ углеводородъ „туйень“  $C_{10}H_{16}$ .

Точка кипѣнія  $172^{\circ}$ — $175^{\circ}$

Удѣльный вѣсъ  $d_{20} = 0,840$

Лучепреломленіе  $n_D = 1,4761$

Молекулярная рефракція.

Найдено 45,66. Вычисляется для  $C_{10}H_{16}$  <sup>2</sup> 45,38.

Такое разложеніе по мнѣнію Валлаха могло имѣть мѣсто только въ томъ случаѣ, если аминъ соединеніе непредѣльное(?) Если это такъ, то и исходный туйонъ по Валлаху долженъ быть соединеніемъ непредѣльнымъ.

Туйонъ при возстановленіи металлическимъ натріемъ даетъ туйиловый спиртъ  $C_{10}H_{18}O$  съ точкой кипѣнія  $210^{\circ}$ — $212^{\circ}$ , удѣльнаго вѣса при  $20^{\circ}$  0,9265 (Валлахъ).

Аналогичные результаты получены и при изслѣдованіи туйона изъ *Ol. tanacetii* — „танацетона“ Земмлеромъ<sup>1)</sup>, почти одновременно съ Валлахомъ.

Танацетонъ Земмлеръ призналъ вполне идентичнымъ химически съ туйономъ по слѣдующимъ свойствамъ:

Точка кипѣнія при 13 мм.  $84,5^{\circ}$

Удѣльный вѣсъ  $d_{20} = 0,9122$

Лучепреломленіе  $n_D = 1,4495$

1) Ber. Ber. 25, (1892) 3341.

Молекулярная рефракция. MR найдено 44,54.

Вычислено для  $C_{10}H_{16}O$  44,11

Что это кетонъ, а не альдегидъ, какъ предполагалъ Бруйлансъ, было ясно изъ того, что оксимъ этого кетона при обработкѣ уксуснымъ ангидридомъ не далъ Земмлеру нитрила, что произошло бы, если бы этотъ оксимъ былъ альдоксимомъ. Полученный обычнымъ способомъ танацетоноксимъ кипитъ при 20 мм.  $135^{\circ}$ — $136^{\circ}$  и плавится  $51,5^{\circ}$ .

Танацетоноксимъ при восстановленіи натріемъ въ щелочномъ растворѣ легко переходитъ въ танацетонаминъ, кипящій при 14 мм.  $80,5^{\circ}$  уд. в.  $d_{20} = 0,8743$   $n_D = 1,462$ , MR = 48,10. Вычисляется для  $C_{10}H_{17}NH_2$  47,88.

Изъ абсолютнаго эфира насыщеніемъ HCl выдѣляется хлористоводородный танацетонаминъ, который, будучи подвергнутъ сухой перегонкѣ, разлагается на нашатырь и углеводородъ „танацетенъ“.

Точка кипѣнія его при 14 мм.  $60^{\circ}$ — $63^{\circ}$

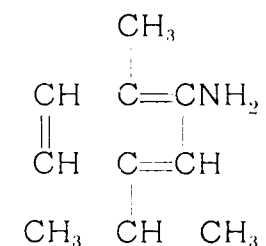
Удѣльный вѣсъ  $d_{20} = 0,8408$

Лучепреломленіе  $n_D = 1,476$

Молекулярная рефракция. MR найдено 45,62.

Вычисляется для  $C_{10}H_{16}$  <sup>2</sup> 45,38.

Если танацетоноксимъ въ спиртовомъ растворѣ нагрѣть съ сѣрной кислотой, то происходитъ по наблюденію того же Землера отщепленіе частицы воды и образуется основаніе названное авторомъ цимидиномъ или карвакриламиномъ строенія:



Свойства его слѣдующія: точ. к. при 15 мм.  $113^{\circ}$ — $114^{\circ}$ ; уд. в.  $d_{20} = 0,9442$ ;  $n_D = 1,5487$ ; MR 49,30. Вычисляется для  $C_{10}H_{15}N$  <sup>3</sup> 49,01.

Что указанная формула вѣрна, подтверждается тѣмъ, что этотъ цимидинъ (карвакриламинъ) былъ переведенъ въ карвакролъ обработкой его въ присутствіи сѣрной кислоты эквивалентнымъ количествомъ азотисто-натріевой соли. Продуктъ реакціи, извлеченный эфиромъ, имѣетъ слѣдующія свойства: кипитъ при 16 мм.  $119^{\circ}$ ; удѣльн. вѣсъ  $d_{20} = 0,9782$ ; лучепреломленіе  $n_D = 1,5228$ . Эти свойства вполне отвѣчаютъ фенолу карвакролу <sup>1)</sup>.

Соотвѣтствующій этому кетону спиртъ, тождественный съ туйиловымъ, полученъ былъ подобно предыдущему восстановленіемъ танацетона натріемъ въ спиртовомъ растворѣ, со слѣдующими свойствами: точка кипѣнія при 13 м. м.  $92,5^{\circ}$ ; уд. вѣсъ  $d_{20} = 0,9210$ ; лучепреломленіе  $n_D = 1,4635$ ; MR найдено 45,89; вычисляется 45,45.

Танацетиловый (туйиловый) спиртъ, растворенный въ петролейномъ эфирѣ при обработкѣ пятихлористымъ фосфоромъ легко переходитъ въ хлоруръ,

1) Reychler, Bull. d. la soc. chim. [3] 7,31; Ber. Ber. 25, (1892), 208.

кипящій при 10 мм. 72°, по словамъ автора столь стойкій, что не переходитъ при нагрѣваніи съ анилиномъ въ спиртовомъ растворѣ въ соотвѣтствующій углеводородъ C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>.

Этими изслѣдованіями, были выяснены главныя функціи туйона (Валлаха) и танацетона (Земмлера), какъ кетонъ, положеніе кетоннаго атома кислорода въ немъ и отношеніе его къ парацимому. Отношеніе танацетона, туйона и другихъ кетонъ этой группы къ сѣрнистокислой щелочи было подробно нами разсмотрѣно на предыдущихъ страницахъ (стр 13). *Ol. absynth.* и *Ol. salviae*, какъ уже было упомянуто, содержатъ кетоны, абсинтоль и сальвонъ тождественные химически и отчасти физически съ туйономъ. Изъ химическихъ реакцій помимо другихъ очень характерно для кетонъ туйиловаго ряда образованіе трибромидовъ<sup>1)</sup>. Получаются они при внесеніи брома въ растворъ туйона или танацетона, или абсинтола, или сальвона въ петролейномъ эфирѣ. Эти трибромиды имѣютъ составъ C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>OB r<sub>3</sub> и представляютъ моноклиническія призмы съ точкой плавленія 122°. Образованію трибромидовъ изъ перечисленныхъ кетонъ Валлахъ придалъ немаловажное значеніе, считая послѣдніе идентичными<sup>2)</sup>. Этотъ взглядъ Валлаха, подвергся значительнымъ измѣненіямъ и дополненіямъ, какъ уже было изложено раньше. (стр. 19). Для ближайшаго уясненія ядра туйона было изучено постепенное распаденіе его подъ вліяніемъ

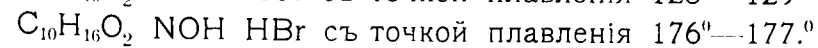
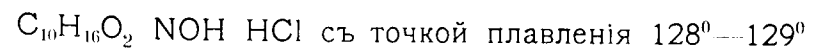
1) Lieb. Ann. 275, (1893), 197; Lieb. Ann. 286, (1896), 94.

2) Lieb. Ann. 286, (1896), 96.

различныхъ окислителей Валлахомъ, Земмлеромъ, отчасти Вагнеромъ и нами. Окислителями служили 1) хамелеонъ и 2) бромноватистая щелочь.

Окисленіе съ помощію перманганата.

Окисляя туйонъ 7,5% горячимъ растворомъ хамелеона, Валлахъ<sup>1)</sup> получилъ одновременно двѣ изомерныя кислоты, состава C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>: 1) α-кислоту, кристаллизующуюся въ пластинкахъ съ точкой плавленія 74° и 2) β-кислоту, кристаллизующуюся въ иголкахъ съ точкой плавленія 78°. Эти кислоты оказались кетонокислотами. Образованіе двухъ изомерныхъ кислотъ и ихъ кетонная функція были подтверждены Валлахомъ, полученіемъ изъ нихъ двухъ различныхъ оксимовъ. α-танацеткетоновая кислота даетъ оксимъ съ точкой плавленія 168,5°, β-кислота оксимъ съ точкой плавленія 103°. Валлахъ считалъ сначала обѣ кислоты непредѣльными, вслѣдствіе способности ихъ къ реакціямъ присоединенія. Такъ изъ приготовленнаго имъ оксима α-кислоты были получены продукты присоединенія къ нему галоидоводородовъ:<sup>2)</sup>



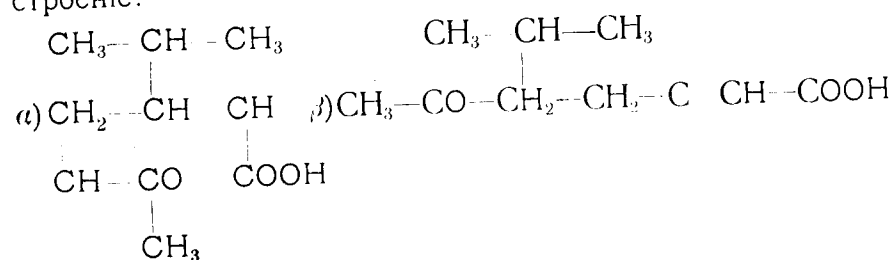
Почти одновременно съ Валлахомъ и независимо отъ него Земмлеръ<sup>3)</sup> при окисленіи танацетона β-туйона

1) Lieb. Ann. 272, (1893) 111.

2) Ber. Ber. 29, (1896) 542.; Ber. Ber. 30, (1897) 429.

3) Ber. Ber. 25, (1892) 3347.

хамелеономъ тоже получилъ кетонокислоту, съ точкой кипѣнія при 10 мм. 169°, состоящую изъ двухъ изомерныхъ кислотъ: изъ горячей воды выкристаллизовалась въ ромбическихъ пластинкахъ  $\alpha$ -кислота съ точкой плавленія 74,5°, а изъ петролейнаго эфира кристаллизуется въ иглахъ  $\beta$ -кислота съ точкой плавленія 78°. Изъ кислотъ получены и соотвѣствующие оксимы съ точкой плавленія 168° ( $\alpha$ -кислоты), 104° ( $\beta$ -кислоты). Къ этому времени Земилеръ, превративъ простымъ нагрѣваніемъ танацетонъ въ карвотанацетонъ, уже измѣнилъ взглядъ на строеніе танацетона и потому придавалъ кислотамъ слѣдующее строеніе:



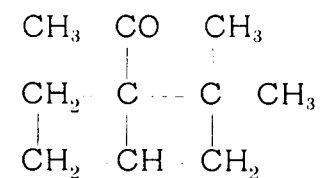
Какъ видно изъ формулъ, Земилеръ на основаніи соображеній, изложенныхъ далѣе, считаетъ  $\alpha$ -кислоту предѣльною, а  $\beta$ -кислоту непредѣльною.

Окисленіе съ помощію NaBrO.

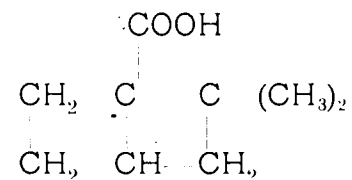
Земилеръ <sup>1)</sup> нашель, что при внесеніи танацетона въ растворъ брома въ ѣдкомъ кали образуется кромѣ бромформа предѣльная кислота, названная имъ танацетогеновой, состава  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{COOH}$ , представляющая маслообразную жидкость, кипящую

<sup>1)</sup> Ber. Ber. 25, (1892), 3336.

113,5° при 15 мм. и застывающую въ охлаждающей смѣси въ иголки. Образованіе бромформа вмѣстѣ съ танацетогеновой кислотой было объяснено сначала Земилеромъ присутствіемъ въ танацетонѣ группы  $\text{CH}_3\text{CO}$ . А такъ какъ авторъ приписывалъ тогда танацетону туйону и его производнымъ строеніе такое:



то танацетогеновой кислотѣ придавалъ строеніе:

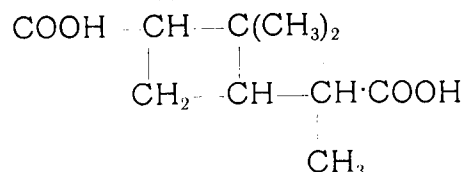


Почти одновременно съ Земилеромъ, Валлахъ <sup>1)</sup> получилъ нѣсколько иныя данныя. Такъ, оставляя 30 частей туйона въ соприкосновеніи въ продолженіе двухъ недѣль съ растворомъ, приготовленнымъ изъ 1125 гр. 4% NaOH и 155 брома, онъ получилъ предѣльную двухосновную кислоту  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , плавящуюся 146°—147°, кристаллизующуюся въ блестящихъ пластинкахъ.

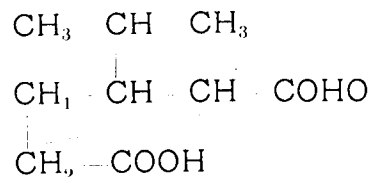
Кислота эта [изомерная камфорной, названная туйякамфорной, предѣльна, какъ свидѣтельствуешь о томъ отношеніе ея къ хамелеону и бромю. При перегонкѣ подъ обыкновеннымъ давленіемъ, она частью

<sup>1)</sup> Lieb Ann. 275, (1893), 113.

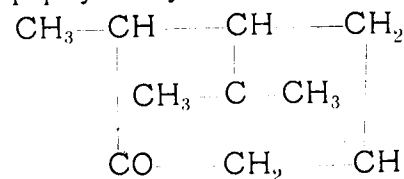
разлагается на фороноподобное тѣло. Туйякамфорной кислотѣ на основаніи ея сходства съ кислотой камфенкамфорной<sup>1)</sup>, Вагнеръ придаетъ строеніе близкое къ строенію послѣдней.



Для ближайшаго проникновенія въ строеніе этихъ кислотъ было произведено дальнѣйшее окисленіе  $\alpha$ -танацеткетоновой кислоты бромомъ въ щелочномъ растворѣ. Земмлеръ<sup>2)</sup> при этомъ получилъ двусосновную  $\alpha$ -танацетогендикарбоновую кислоту. Кислота эта кристаллизуется въ пластинкахъ съ точкой плавленія 141,5°. Какъ исходная  $\alpha$ -кетон-кислота, такъ  $\alpha$ -дикарбоновая вращаютъ плоскость поляризаціи вправо, но уголъ вращенія не указанъ Земмлеромъ. Земмлеръ даетъ ей строеніе такое:



Вагнеръ<sup>3)</sup> же, исходя изъ предложенной имъ въ послѣдствіи формулы туйона:



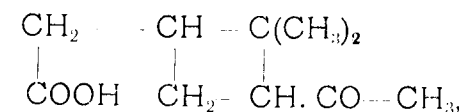
о чемъ рѣчь впереди.

1) Ж. Р. Х. Ф. О. 28, (1896), 85.

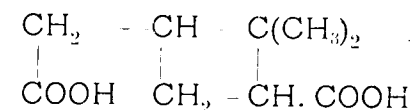
2) Ber. Ber. 25, (1892), 33482; Ber. Ber. 30, (1897), 429.

3) Ж. Р. Ф. Х. О. 28, (1896), 90.

придаетъ туйякетоновой кислотѣ строеніе:

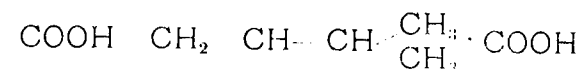


а двухосновной кислотѣ  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$



При сплавленіи  $\alpha$ -танацетогендикарбоной кислоты или ея ангидрида съ КОН получается (Земмлеръ<sup>1)</sup>) пимелиновая изопропилянтарная кислота, представляющая просвѣчивающіе кристаллы, съ точкой плавленія 114°.

Формула ея:

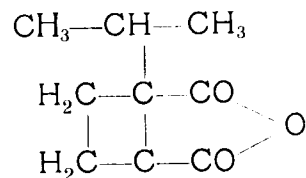


Какъ двухосновная фталевая кислота образуетъ ангидридъ, такъ и танацетогендикарбоновая превращается въ соотвѣтствующій ангидридъ. Для полученія его Земмлеръ<sup>2)</sup> нагрѣвалъ танацетогендикарбоновую кислоту съ уксуснымъ ангидридомъ въ продолженіе  $\frac{1}{2}$  часа. Танацетогендикарбоновый ангидридъ кипитъ при 16 м. м. 171,5°, кристаллизуется изъ петролейнаго эфира въ бѣлоснѣжныхъ кристаллахъ, плавящихся при 55°.

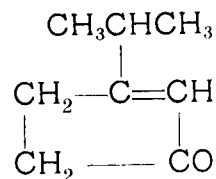
1) Ber. Ber. 25 (1892), 3350. Ber. Ber. 30, 1897, 433.

2) Ber. Ber. 30 (1897), 430

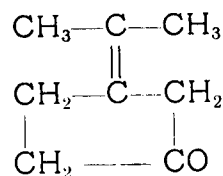
Земмлеръ придаетъ этому ангидриду строение:



Если подвергнуть перегонкѣ  $\alpha$ -танацетогендикарбоновую кислоту (Земмлеръ<sup>1)</sup> съ натристой известью, то послѣ отщепленія воды и угольнаго ангидрида, перегоняется маслообразная жидкость, изъ которой была выфракционирована часть, кипящая при 13 м. м. 89°—90°, удѣльнаго вѣса  $d_{20} = 0,9378$ ,  $n_D = 1,4817$ . Судя по отношенію ея къ гидроксиламину это — кетонъ. По сходству его съ камфорономъ, Земмлеръ<sup>2)</sup> назвалъ его танацетофорономъ и придалъ ему строение:



Вагнеръ<sup>3)</sup> же придаетъ ему такое строение:



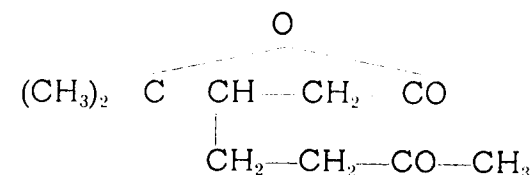
1) Ber. Ber. 25 (1892), 3340.

2) Ber. Ber. 30 (1897), 430.

3) Ж. Р. Ф. Х. О. 28 (1896), 93.

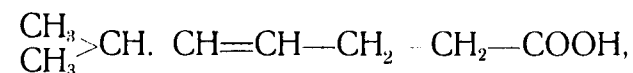
такъ какъ только эта формула допускаетъ переходъ форона при окисленіи хамелеономъ въ оксилактонъ, тогда какъ формула Земмлера, по мнѣнію Вагнера, должна бы дать смѣсь ацетона съ глутаровой кислотой.

При дѣйствіи сѣрной кислоты на  $\alpha$ -танацеткетоновую кислоту, Тимманъ и Земмлеръ<sup>1)</sup> получили метоэтилгептанонлидъ, плавящійся при 64° и имѣющій по авторамъ строение



Совсѣмъ иные продукты получены Фроммомъ<sup>2)</sup> при разложеніи этой же  $\alpha$ -танацетогендикарбоновой кислоты. Исходная кислота была для этого имъ получена изъ сабинола окисленіемъ его съ помощью хамелеона. Дальнѣйшее разложение  $\alpha$ -танацетогендикарбоновой кислоты Фроммъ производилъ двоякимъ путемъ: 1) простымъ нагрѣваніемъ и 2) окисленіемъ кислоты хамелеономъ. При сухой перегонкѣ авторомъ получены два изомерныхъ соединенія:

1) непредѣльная изоктенная (?) кислота



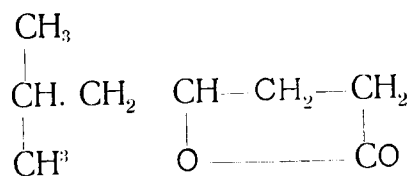
представляющая нерастворимую въ водѣ жидкость, кипящую при 231°—232°.

2) Предѣльный изоктолактонъ<sup>3)</sup> (?)

1) Ber. Ber. 29 (1896), 542. Ber. Ber. 30 (1897), 439.

2) Ber. Ber. 33. (1900), 1201.

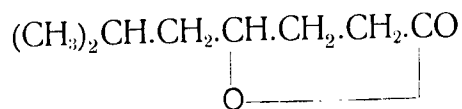
3) Fittig. Lieb. Ann. 255. 1889, 106.



представляющей жидкость нейтральной реакции, кипиющую 227°—228°.

Окисляя затем изоктеную кислоту 5% раствором хамелеона, Фромм получил из нее кислоты янтарную и отчасти щавелевую.

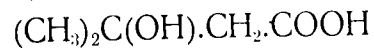
Изоктолактон при нагревании с щелочью дает *l*-окси- $\beta$ -метилгексан- $\zeta$ -карбоновую кислоту? Окисляя же лактон хамелеоном, Фромм получил из него  $\beta$ -оксивалериановую кислоту:



Изоктолактонъ.

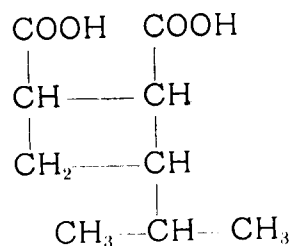


*l*-окси  $\beta$ -метилгексан- $\zeta$ -карбоновая

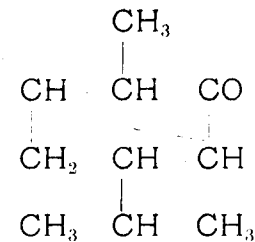


$\beta$ -оксивалериановая кислота.

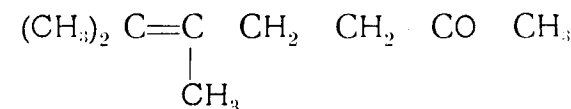
Фромм<sup>1)</sup> на основании изученных им превращений, нуждающихся между прочим в проверке, придает  $\alpha$ -танацетогендикарбоновой кислотѣ строение такое:



потому что только такое строение объясняет все вышеописанные превращения этой кислоты. Как увидим далее Фромм<sup>1)</sup>, сделав это необоснованное заключение, идет еще дальше, предлагая соответствующую  $\alpha$ -танацетогендикарбоновой кислотѣ и формулу для самого туйона:



При сухой перегонке  $\alpha$ -танацеткетоновой кислоты она, превращаясь сначала в  $\beta$ -кислоту, переходит затем в танацет-метил-гептилен-кетон по Валлаху<sup>2)</sup> строения



Все вышеприведенные исследователи на строение как  $\alpha$ -кетоникислоты и продуктов дальнейших ее расщеплений, так и на строение самого туйона смотрят различно. Валлах, не придавая тогда определенного строения туйону, полагал, что он относится к реакции окисления хамелеоном, как непредельный кетон с одной этиленной связью (?) и что полученные при окислении  $\alpha$  и  $\beta$ -кетоникислоты тоже непредельны. Доказательством чего по его мнению служат полученные им продукты присоединения галоидоводородов к оксиму  $\alpha$ -кислоты. Тимманъ-

1) Ber. Ber. 33 (1900), 1201.

2) Lieb. Ann. 275 (1893), 171; Ber. Ber. 28 (1895), 2136.

Земмлеръ напротивъ утверждали, что  $\alpha$ -кетонкислота предѣльна, а  $\beta$ -непредѣльна на томъ основаніи, что при самомъ полученіи продуктовъ присоединенія галлоидоводорода могъ совершиться переходъ  $\alpha$ -кислоты въ непредѣльную  $\beta$ -кислоту, тѣмъ болѣе, что подобный переходъ, какъ установлено Земмлеромъ, Тимманомъ и самимъ Валлахомъ, происходитъ при простомъ нагрѣваніи, а также при обработкѣ минеральными кислотами. По Валлаху при окисленіи туйона образуются обѣ  $\alpha$ - и  $\beta$ -кислоты, Земмлеръ <sup>1)</sup> же въ послѣдствіи показалъ, что образованіе  $\beta$ -кислоты зависитъ отъ условій окисленія и обработки продуктовъ окисленія. При обработкѣ на холоду образуется лишь одна  $\alpha$ -кетонкислота, при повышенной же температурѣ часть  $\alpha$ -кислоты изомеризуется въ  $\beta$  и потому получаютъ въ продуктахъ окисленія двѣ кислоты.

Дальнѣйшій распадъ  $\beta$ -танацеткетонной кислоты.

Разсмотрѣвъ превращенія  $\alpha$ -танацеткетонной кислоты, приступимъ къ обзорѣнню продуктовъ распада второй  $\beta$ -кислоты, плавящейся при 78° и кристаллизующейся изъ петролейнаго эфира въ иголкахъ. Окисляя  $\beta$ -танацеткетонную кислоту бромомъ въ щелочномъ растворѣ, Валлахъ <sup>2)</sup> и Земмлеръ <sup>3)</sup> получили  $\beta$ -танацетогендикарбоновую кислоту съ точкой плавленія 114° (Валлахъ), 116°—118° (Земмлеръ.)

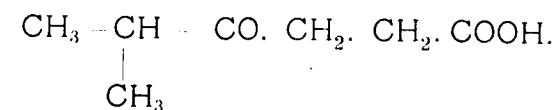
При окисленіи же  $\beta$ -танацетогендикарбоновой кислоты хамелеономъ, она переходитъ въ  $\omega$ -диме-

1) Ber. Ber. 30. (1897), 432.

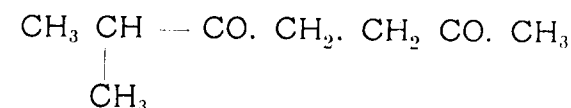
2) Ber. Ber. 30 (1897), 424.

3) Ber. Ber. 30. (1897), 431.

тил-левулиновую кислоту, какъ это показали Тимманъ и Земмлеръ <sup>1)</sup>):



При окисленіи же  $\beta$ -танацеткетонной кислоты въ содовомъ растворѣ хамелеономъ получается по наблюденію тѣхъ же авторовъ  $\omega$ -диметил-ацетонилацетонъ <sup>2)</sup> строенія



со слѣдующими свойствами: точ. к. при 23 мм. 102° 106°; уд. в.  $d_{20}^{20} = 0,9402$ ; лучепреломленіе  $n_D^{20} = 1,4321$ .

Диоксимъ этого кетона представляетъ призмы съ точ. пл. 132°. Далѣе — Земмлеръ, окисляя этотъ кетонъ бромомъ въ щелочномъ растворѣ, получилъ  $\omega$ -диметил-левулиновую кислоту. <sup>3)</sup>

При сухой перегонкѣ  $\beta$ -танацеткетонная кислота переходитъ по Валлаху <sup>4)</sup> въ танацет-метил-гептиленкетонъ.

Дальнѣйшія превращенія этого кетона описаны при  $\alpha$ -танацеткетонной кислотѣ, изъ которой, какъ извѣстно, онъ тоже получается.

Тотъ же кетонъ былъ полученъ въ послѣдствіи и Земмлеромъ, <sup>1)</sup> но онъ считаетъ его за метил-2-метен-3-гептан-6-онъ строенія:

1) Ber. Ber. 30. 1897, 435.

2) Ber. Ber. 30. 1897, 433.

3) Ber. Ber. 30. 1897, 437.

4) Ber. Ber. 28. (1895), 2136. Lieb. Ann. 275 (1893), 171.



Наши соображенія о строеніи продуктовъ окисленія туйона приведены въ концѣ этой монографіи.

Ко всему изложенному долженъ прибавить, что  $\alpha$ -танацеткетоновая кислота была получена Зейлером<sup>1)</sup> при окисленіи впервые имъ полученнаго изъ *Ol. Salviae* углеводорода, сальвена, хамелеономъ. Семикарбазонъ этой кислоты плавится 204°.

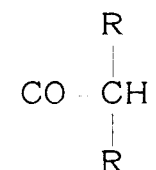
#### Оксиметилен-туйонъ.

Для болѣе опредѣленнаго сужденія о строеніи туйона необходимо было опредѣлить еще въ немъ положеніе карбонильной группы по отношенію къ другимъ углероднымъ атомамъ. Для рѣшенія этого вопроса, Валлахъ и Клайзенъ<sup>2)</sup> обрабатывали туйонъ въ присутствіи натрія формиламиномъ въ эфирномъ растворѣ и получили оксиметиленное соединеніе, которое представляетъ кристаллы съ точкой плавленія 40°, кипящіе при 16 мм. 115°—118° и расплывающіеся на воздухъ. На основаніи изслѣдованій Клайзена и учениковъ<sup>3)</sup> твердо установлено, что образованіе оксиметиленныхъ соединеній имѣетъ мѣсто для всѣхъ кетоновъ общей формулы  $\text{RCOCH}_2\text{R}$ ; такъ были получены указанные соединенія съ діэтил-кетонномъ, фенил-этил-кетонномъ, фенил-пропил-кетонномъ и др., имѣющими метиленный углеродъ при карбонилѣ. Кетоны же со вторичнымъ радикаломъ, построенные по типу

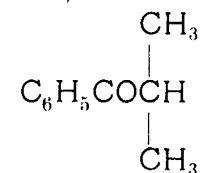
1) Ber. Ber. 35. (1902), 552.

2) Ber. Ber. 28 (1895), 31.

3) Ber. Ber. 51 (1888), 1133 1144; Ber. Ber. 22 (1889), 3273; Lieb. Ann. 281 (1894), 315.



оксиметиленныхъ соединеній не даютъ, какъ напр. фенил-изопропил-кетонъ,



Съ помощью этой реакціи, имѣющей важное диагностическое значеніе, былъ рѣшенъ безповоротно вопросъ о нахожденіи въ туйонѣ группы  $\text{CH}_2\text{CO}$ .

Но помимо вышеприведенныхъ фактовъ для установки строенія туйиловаго ряда имѣли немалое значеніе еще изомерныя превращенія самого туйона при различныхъ условіяхъ.

#### Изомеризація туйона.

Извѣстно, что почти всѣ терпены и ихъ производныя подъ вліяніемъ различныхъ условій способны измѣняться или физически (оптически), или химически. Въ туйиловомъ ряду эта способность выражена весьма рѣзко, хотя полный циклъ изомеризаціи не извѣстенъ, промежуточные продукты не изолированы, а лишь выдѣлены конечные продукты такихъ превращеній. Въ этомъ недостаткѣ фактовъ и кроется отчасти причина разногласія во взглядахъ на строеніе туйона и въ особенности его производныхъ. Такъ, наприм. Валлаху<sup>1)</sup> въ первое время было, повидимому, не понятно, почему при окисленіи туйона хамелеономъ образуются двѣ туйякетоновыхъ кислоты, пока Зем-

1) Lieb. Ann. 272, (1893), 102.

лерь<sup>1)</sup> не показалъ, что  $\alpha$ -кислота при нагрѣваніи изомеризуется въ  $\beta$ -кислоту, слѣдовательно могли быть условія, указанная потомъ самимъ Валлахомъ<sup>2)</sup>, полученія обѣихъ кислотъ одновременно, наприм. при повышеніи температуры. Полученные до 1897 года углеводороды  $C_{10}H_{16}$  танацетонъ Землера<sup>3)</sup> и туйонъ Валлаха<sup>4)</sup> считались истинными производными туйиловаго спирта до тѣхъ поръ, пока Чугаевъ<sup>5)</sup> не получилъ истиннаго туйона и не высказалъ, что углеводородъ Землера и Валлаха есть, собственно говоря, изотуйонъ, потому что при приготовленіи его Землеромъ и Валлахомъ происходила изомеризація.

Валлахъ во всѣхъ маслахъ этой группы признавалъ присутствіе кетона одного и того же химическаго строенія съ одними и тѣми же физическими свойствами (одинъ смереоизомеръ), а Землеръ утверждалъ, что, хотя химическое строеніе ихъ одинаково, но оптическія свойства разны и т. д.

Изученіе изомеризаціи туйона оказало и нѣкоторыя существенныя услуги установленію строенія его самого и различныхъ его производныхъ. Извѣстно, что, изомеризація нѣкоторыхъ соединеній подлежитъ болѣе или менѣе прочно установленнымъ правиламъ и аналогіямъ и поэтому, благодаря изслѣдованію продуктовъ изомеризаціи, удается иногда ближе изучить и точнѣе установить конституцію самого исходнаго вещества. Изслѣдуемый нами туйонъ (и танацетонъ), какъ извѣстно, изомеризуется въ зависи-

1) Ber. Ber. 30 (1897), 431.

2) Ber. Ber. 30 (1897), 420.

3) Ber. Ber. 25 (1892) 3845.

4) Lieb. Ann. 286 (1896) 92.

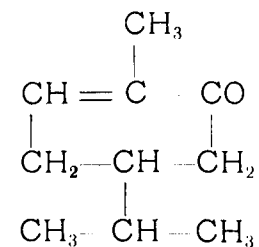
5) Ber. Ber. 33 (1906) 3122. Ж. Р. Х. Ф. Об. 33 (1901), 371.

мости отъ условій въ двухъ направленіяхъ: съ одной стороны подъ вліяніемъ простаго нагрѣванія танацетонъ переходитъ въ карвотанацетонъ и съ другой стороны подъ вліяніемъ слабой сѣрной кислоты, а также галоидоводородныхъ (наши опыты) превращается въ изотуйонъ. Мы разберемъ сначала первый случай изомеризаціи.

Землеръ<sup>1)</sup>, нагрѣвая танацетонъ въ запаянныхъ трубкахъ до  $280^{\circ}$  впродолженіе 24 часовъ, получилъ непредѣльный кетонъ съ запахомъ тмина, названный имъ карвотанацетономъ. Впослѣдствіи Гаррисъ<sup>2)</sup>, повторяя эту реакцію, наблюдалъ выдѣленіе при этомъ метана. Карвотанацетонъ по Землеру имѣлъ слѣдующія свойства:

	Землеръ	Гаррисъ
Точка кипѣнія	228°	при 12 мм. : 99°
Удѣльный вѣсъ при 17°	0,9373	при 20° : 0,9382
Лучепреломленіе	$n_D = 1,4835$	
Оптически недѣтеленъ.		

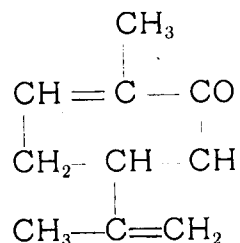
Какъ видно, продуктъ по своимъ свойствамъ значительно разнится отъ исходнаго танацетона. Удѣльный вѣсъ, лучепреломленіе и точка кипѣнія выше, чѣмъ у танацетона. Карвотанацетону Землеръ<sup>1)</sup> придаетъ слѣдующее строеніе:



1) Ber. Ber. 27 (1894), 895. Ber. Ber. 33 (1900), 275. Ber. Ber. 33 (1900), 2454.

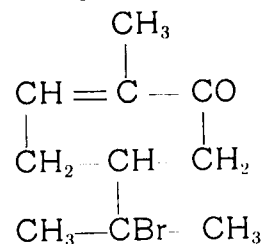
2) Ber. Ber. 34 (1901), 1928.

Главнѣйшимъ основаніемъ къ принятію такого строенія, представляющаго въ общемъ скелетъ карвона, служило Земмлеру близкое отношеніе послѣдняго къ карвону, которому, какъ извѣстно, авторъ придаетъ строеніе такое: 1)



Сходство этихъ кетонѣвъ сказывается во первыхъ въ способности самого танацетона переходить въ карвакриламинъ, во вторыхъ въ способности ихъ давать кристаллическія соединенія съ сѣроводородомъ. 2)

Не противорѣчатъ формулѣ карвотанацетона и продукты его окисленія. Земмлеръ, 3) окисляя хамелеономъ карвотанацетонъ, получилъ, какъ извѣстно, кислоты пировиноградную и изопропилъантарную. Наконецъ вѣрность строенія карвотанацетона Земмлера была подтверждена изслѣдованіями Гарриса 4), который приготовленный имъ бромистоводородный карвонъ



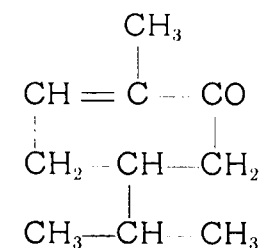
1) Ber. Ber. 28 (1895), 1718.

2) Ber. Ber. 34 (1901), 2456.

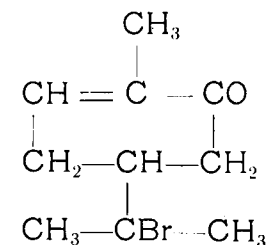
3) Ber. Ber. 33 (1900), 1928.

4) тамъ же и Berl. Ber. 38, 1832. 1905.

возстановилъ въ метиловомъ растворѣ цинковой пылью. Полученный при этомъ продуктъ т. н.  $\Delta_6$ -ментен-2-онъ



стоитъ весьма близко по своимъ свойствамъ къ карвотанацетону, представляя по Гаррису лишь оптическую правую или лѣвую модификаціи послѣдняго. Эта послѣдняя реакція наилучшимъ образомъ подтверждаетъ конституцію карвотанацетона, придаваемую Земмлеромъ, такъ какъ строеніе бромистоводороднаго карвона установлено работами Гольдшмидта 1) и Байера 2).



Гаррисъ карвотанацетоны превратилъ въ фелландрены, а Валлахъ 3) изъ фелландреновъ получилъ карвотанацетоны.

Ниже приведенная таблица, взятая изъ только что цитированныхъ статей Гарриса иллюстрируетъ близкое отношеніе  $\Delta_6$  ментен-2-она, карвотанацетона, карвона и дигидрокарвоновъ.

1) Ber. Ber. 20 (1887), 2071.

2) Ber. Ber. 27 (1894), 811. Ber. Ber. 34 (1903), 1925.

3) Lieb. An 336, 30. 1904.

Изомеризация подь влияниемъ сѣрной кислоты.

Совсѣмъ иначе изомеризуется туйонъ подь влияниемъ разведенной сѣрной кислоты. При обработкѣ ею Валлахъ <sup>1)</sup> получилъ кетонъ, названный имъ изотуйономъ, съ слѣдующими свойствами:

Точка кипѣнія 230° - 231°

Удѣльный вѣсъ при 20°  $d_{20} = 0,9285$

Лучепреломленіе  $n_D = 1,48227$ .

Изотуйонъ при обработкѣ гидроксиламиномъ даетъ оксимъ, плавящійся 119° - 120°. Такой же оксимъ былъ полученъ и непосредственно изъ туйоноксима, плавящагося при 54° - 55°, обработкой его сѣрной кислотой. При возстановленіи оксима изотуйона натріемъ получается соотвѣтствующій изотуйонаминъ съ точкой кипѣнія 200° - 201°. Если же туйоноксимъ съ т. плавленія 54° - 55° обработать пятихлористымъ фосфоромъ, то по наблюденію того же Валлаха, получается изомерный оксимъ, плавящійся при 90°; соотвѣтствующій ему аминъ кипитъ 195°. Всѣ эти амины замѣчательны тѣмъ, что они нелетучи съ водяными парами и въ спиртовомъ растворѣ слабо вращаютъ влѣво.

Изотуйонъ есть соединеніе непредѣльное, на что указываютъ не только его свойства физическія, но и способность его моментально обезцвѣчивать растворъ хамелеона. Валлахъ подмѣтилъ, что изотуйонъ гораздо легче окисляется, чѣмъ самъ туйонъ.

При осторожномъ окисленіи изотуйона слабымъ растворомъ  $KMnO_4$ , Валлахъ получилъ предѣльную кетонокислоту изотуйиловую  $C_{10}H_{16}O_3$ <sup>2)</sup>, кипящую при 12 мм. 142° - 143°, плавящуюся при 43°. Оксимъ ея пла-

1) Lieb. Ann. 286. (1895), 95.

2) Ber. Ber. 30 (1897), 426.

	Точка кип.	Уд. вѣсъ	Уд. вращ.	Оксимы	Семикарб.	Соед. съ $H_2S$
$\Delta_6$ Ментен-2-онъ	96° - 97°, 9 м. м.	$d_{10} 0,9411$	+49,5°	75° - 77°	173° - 174°	222° - 225°
	227 8° об. давл.	$d'_{19} 0,9351$				
Карвотана- кетонъ . . .	99° - 12 м. м.	Земмлеръ			177°	205° (195° Земмлеръ)
	228° об. давл.	$d'_{21} 0,9332$				
		Валлахъ				
Карвонъ недѣят.			Недѣят.	93°	154° - 156°	
Карвонъ прав.	97° - 98°, 9 м. м.	$d_{10} 0,9598$	+62°	72°	162° - 163°	224° - 225°
и лѣвый . . .	228° об. давл.	$d'_{19} 0,9616$				[187°, Heuser]
Дигидро- карвонъ <sup>1)</sup> . . .	221° - 222°	$d'_{19} 0,928$	правое лѣвое	88° - 89°	189° - 191°	

1) Wallach, Lieb. Ann. 275 (1893), 116.

вится 153°. Кетоизотуйиловая кислота перегоняется безъ разложенія при 271°—272°, тогда какъ изомерная α и β-туйякетоновыя кислоты разлагаются на CO<sub>2</sub> и туйякетонъ. Съ бромомъ въ щелочномъ растворѣ кетоизотуйиловая кислота даетъ изопропилянтарную кислоту C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, плавящуюся при 115°—116°, а не туй-сндикарбоновыя, какъ туйякетоновыя кислоты.

При возстановленіи<sup>1)</sup> изотуйюна натріемъ, онъ переходитъ въ соответствующій предѣльный спиртъ туйяментоль (Dihydrothujol) C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O. Свойства его:

Точка кипѣнія 211°—212°

Удѣльный вѣсъ при 18° d<sub>18</sub> 0,9015

Лучепреломленіе n<sub>D</sub> 1,46306.

Если этотъ спиртъ окислить въ уксуснокисломъ растворѣ хромовой смѣсью, то получается кетонъ съ запахомъ ментона, такъ называемый туйяментонъ, не тождественный съ тетрагидрокарвономъ. Свойства туйяментона таковы:

Точка кипѣнія 208°—211°

Удѣльный вѣсъ при 20° d<sub>20</sub> 0,897

Лучепреломленіе n<sub>D</sub> 1,45411.

Оптически недѣятеленъ.

Кетонъ даетъ оксимъ, плавящійся при 95° и дающій послѣ обработки его пятихлористымъ фосфоромъ оксимъ съ точкой плавленія 113°—114°.

Туйяментонъ при окисленіи съ помощью CrO<sub>3</sub> даетъ туйяментон-кетоновую кислоту C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>.

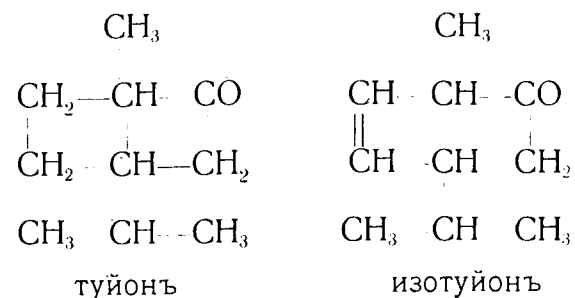
При дальнѣйшемъ окисленіи бромомъ изъ кетонкислоты образуется<sup>2)</sup> 1) двусловная кислота, плавящаяся при 136° и 2) четырехбромистый углеродъ.

1) Lieb. Ann. 286 (1895), 95.

2) Ber. Ber. 30. 1897), 427.

При употребленіи двойнаго количества CrO<sub>3</sub> образуется вмѣстѣ съ жидкой кислотой еще одно соединеніе, нелетучее съ водяными парами, плавящееся при 41°. Оно оказалось тѣмъ же кетолактономъ, что былъ полученъ Валлахомъ<sup>1)</sup> при окисленіи изотуйюна хамелеономъ. Окисляя лактонъ бромомъ въ щелочномъ растворѣ, Валлахъ получилъ кислоту C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> съ точкой плавленія 94°. Въ заключеніе Валлахъ говоритъ, что туйяментонъ имѣетъ больше общаго съ ментономъ, чѣмъ съ тетрагидрокарвономъ, хотя и тотъ кетонъ замѣтно отъ него разнится. Такъ какъ продукты окисленія туйяментона совсѣмъ иные, чѣмъ таковыя же ментона и тетрагидрокарвона, то Валлахъ полагаетъ, что они не тождественны, а лишь изомерны. Вообще по мнѣнію Валлаха туйяментонъ отличается отъ своихъ изомеровъ и для объясненія этого различія приходится допустить иную конституцію, чѣмъ имѣютъ ментоны.

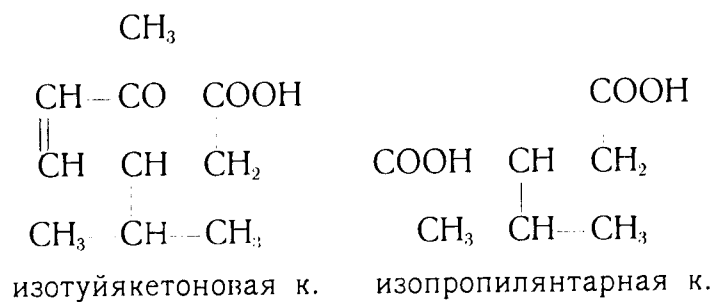
Исходя изъ второй Земмлеровской<sup>2)</sup> формулы туйюна, Валлахъ<sup>3)</sup> придавалъ сначала изотуйюну и только что описаннымъ продуктамъ окисленія его слѣдующее строеніе:



1) Lieb. Ann. 323 (1903), 357.

2) Ber. Ber. 27, (1894), 896.

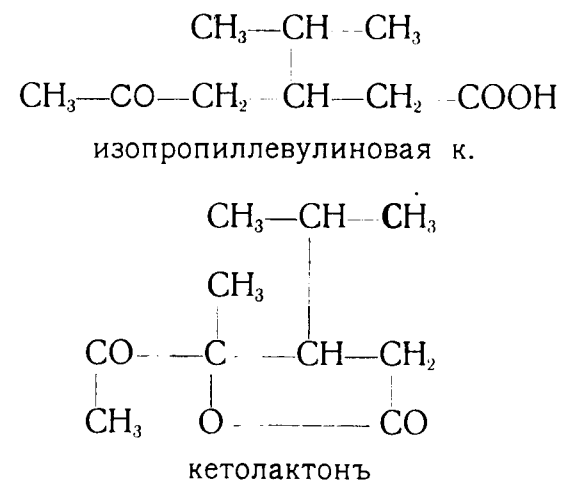
3) Ber. Ber. 30, (1897), 428.



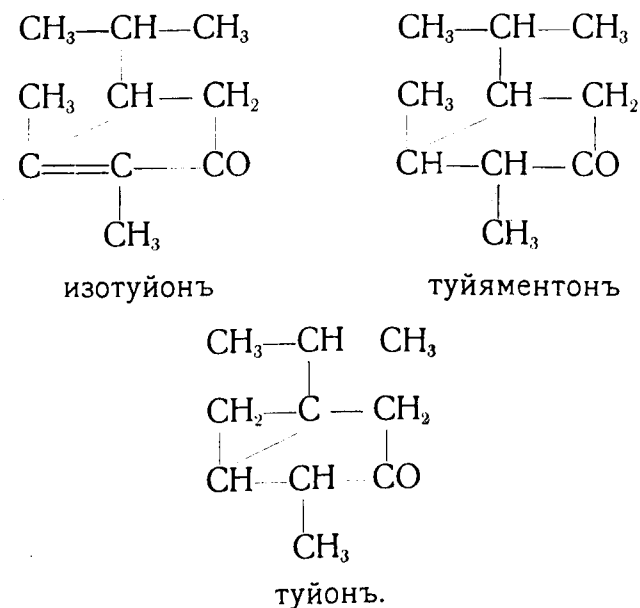
Однако оставалось невыясненнымъ, почему продуктъ возстановленія изотуйона, туйяментонъ, разнится отъ тетрагидрокарвона, если онъ имѣеть выше-приведенное строеніе.

Иначе взглянулъ на конституцію изотуйона Земмлеръ<sup>1)</sup>. Онъ говоритъ: такъ какъ при возстановленіи изотуйона получается туйяментоль  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ , дающій при окисленіи туйяментонъ (Валлахъ), не тождественный съ тетрагидрокарвономъ, то отсюда нужно заключить, что изотуйонъ не можетъ быть причисленъ къ гидрированному типу цимола, подобно исходному туйону. Затѣмъ Земмлеръ считаетъ продуктъ окисленія изотуйона съ помощью хамелеона,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$  не кислотою, а кетолактономъ, продуктъ же дальнѣйшаго окисленія бромомъ считаетъ не изопропил-янтарной кислотой, какъ Валлахъ, а изопропил-левулиновой. Эта кислота содержитъ лишь на два углерода меньше, чѣмъ кетолактонъ  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Мѣстонахожденіе группы  $\text{CO}$  въ туйонѣ извѣстно, посему, согласно всѣмъ приведеннымъ представленіямъ, Земмлеръ придаетъ слѣдующую конституцію изосоединеніямъ туйона:

1) Ber. Bericht. 33 (1900), 275.



А отсюда изотуйону и самому туйону слѣдующія формулы:



При изомеризаціи туйона въ изотуйонъ происходитъ по этому представленію разрывъ трехзвеннаго кольца и изъ бициклическаго туйона съ шестичлен-

нымъ и триметиленнымъ кольцомъ получается производное пентаметилена. Такой взглядъ на строение изотуйона и его дериватовъ объясняетъ причину всѣхъ кажущихся аномалій ихъ.

Это вынудило Валлаха<sup>1)</sup> въ 1902 году повторить опытъ окисленія изотуйона, причемъ онъ получилъ слѣдующіе результаты: окисляя изотуйонъ хамелеономъ, онъ получилъ три продукта:

1) Кетолактонъ  $C_{10}H_{16}O_3$ , плавящійся при  $43^{\circ}$ — $44,5^{\circ}$  и кипящій  $130^{\circ}$ — $135^{\circ}$  при 10 м. м. Оксимъ его плавится при  $156^{\circ}$ — $157^{\circ}$ .

2) Кетонокислоту  $C_9H_{16}O_3$  — жидкую съ точкой кипѣнія  $158^{\circ}$  при 11 м. м.

3) Изопропил-левулиновую кислоту  $C_8H_{14}O_3$  съ точкой плавленія  $73^{\circ}$ — $74^{\circ}$ , и съ точкой кипѣнія  $145^{\circ}$  при 10 м. м. Кислота эта при дальнѣйшемъ окисленіи бромноватисто-натріевой солью переходитъ въ изопропил-янтарную кислоту и бромформъ. Кетолактонъ при окисленіи хамелеономъ, или азотной кислотой, или бромноватисто-натріевой солью переходитъ въ кислоту  $C_9H_{14}O_4$ , плавящуюся при  $52^{\circ}$ — $53^{\circ}$ , кипящую  $205^{\circ}$ — $206^{\circ}$  при 12 м. м. При окисленіи его хромовой смѣсью Валлахъ получилъ изопропил-левулиновую кислоту. На основаніи этихъ данныхъ, Валлахъ признаетъ формулу изотуйона, предложенную Земмлеромъ, правильною.

#### Строеніе туйона.

Изложивъ литературныя и фактическія данныя о туйонѣ и его производныхъ, появившіяся не только къ началу нашихъ изслѣдованій, но и вплоть до нашихъ дней, сдѣлаемъ попытку разобраться въ нихъ.

1) Liebigs Annal. 323 (1902), 335.

Изъ сообщеннаго видно, что каждый изслѣдователь туйона по своему разсматриваетъ туйонъ и его производныя, поэтому и на строеніе его взгляды не установились, хотя добытые при изученіи туйона факты не отрицаются изслѣдователями. На основаніи этихъ то фактовъ къ формулѣ туйона могутъ быть предъявлены слѣдующія требованія, которымъ она (формула) должна удовлетворять.

1) Туйонъ есть, какъ показываютъ его физическія свойства и продукты окисленія хамелеономъ, соединеніе  $C_{10}H_{16}O$ , не заключающее этиленной связи, а есть соединеніе предѣльнаго характера съ діагональною связью.

2) Туйонъ переходитъ въ цимоль.

3) Онъ при обработкѣ  $FeCl_3$  даетъ карвакроль, а танацетонксимъ переходитъ въ карвакриламинъ.

4) Туйонъ образуетъ оксиметиленное соединеніе.

5) Подъ вліяніемъ высокой температуры даетъ непредѣльный кетонъ, карвотанацетонъ, стоящій близко къ карвенону и карвоментону, а подъ вліяніемъ  $H_2SO_4$  даетъ непредѣльный же кетонъ изотуйонъ.

6) Туйонъ при окисленіи хамелеономъ переходитъ въ изомерныя кетонокислоты. Эти кислоты переходятъ при окисленіи бромомъ въ дикарбоновыя кислоты, изъ которыхъ  $\alpha$ -дикарбоновая кислота способна давать ангидридъ.

7) Туйонъ при окисленіи бромомъ даетъ двусосновную туйякамфорную кислоту съ такимъ же количествомъ углеродовъ, что и самъ кетонъ.

На основаніи этихъ фактовъ слѣдуетъ, что туйонъ есть кетонъ, стоящій близко къ парацимолу

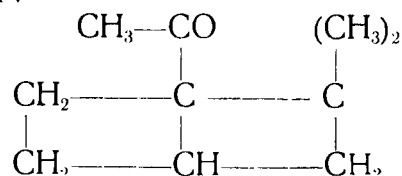
и его продуктамъ замѣщенія. Образование карвакрола и карвакриламина указываетъ на мѣстонахождение кетоннаго кислорода при метиловой группѣ, а образование оксиметиленнаго соединенія указываетъ на присутствіе метиленной группы при карбонилѣ, т. е.



Продукты окисленія и въ частности полученіе изъ туйона туйякетоновой и туйякамфорной кислотъ вполне подтверждаютъ это заключеніе, какъ указывалъ Вагнеръ<sup>1)</sup>; остатокъ  $-\text{CO}.\text{CH}_2$  необходимъ для образованія карбоксилонъ туйякамфорной кислоты, остатокъ же  $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CO}$  необходимъ для образованія туйякетононныхъ кислотъ.

Посмотримъ теперь удовлетворяютъ ли этимъ требованіямъ предложенныя въ разное время формулы туйона. Какъ извѣстно, для туйона (танацетона) по мѣрѣ накопленія опытнаго матеріала послѣдовательно предлагались формулы строенія Брюльянсомъ, Земмлеромъ, Валлахомъ, Фроммомъ, Вагнеромъ, Брюлемъ и Земмлеромъ.

Земмлеромъ<sup>2)</sup> впервые предложена для него формула такая :

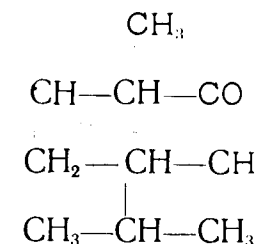


Формула эта не удовлетворяетъ почти ни одному изъ перечисленныхъ требованій и, какъ выведенная на недостаточномъ количествѣ фактовъ, оказалась неудачной, а потому самимъ Земмлеромъ, а затѣмъ всѣми другими оставлена.

1) Ж. Р. Ф. Х. О. 28 (1896), 96.

2) Ber. Ber. 25 (1892), 3347.

Тотъ же авторъ<sup>1)</sup> впоследствии, когда было доказано, что танацетонъ подъ вліяніемъ нагрѣванія переходитъ въ карвотанацетонъ, предложилъ въ 1894 году туйону строеніе такое :



На первыхъ же порахъ были высказаны возраженія противъ этой формулы Валлахомъ. Хотя она и объясняетъ гладко образование всевозможныхъ продуктовъ окисленія и въ частности образованіе метоэтилгептанонолида, но все же не можетъ быть принята на томъ основаніи, что туйонъ, какъ уже извѣстно изъ изслѣдованій Валлаха<sup>2)</sup>, образуетъ оксиметиленное соединеніе, которое имѣетъ мѣсто лишь въ соединеніяхъ, содержащихъ группу  $\text{CH}_2-\text{CO}$ , которой въ ней нѣтъ.

Не смотря на это, защитникомъ этой формулы въ послѣднее сравнительно время выступилъ Фроммъ<sup>3)</sup>. Факты, которые легли въ основу этой формулы строенія, по Фромму слѣдующіе: танацетогендикарбоновая кислота есть продуктъ окисленія не только туйона, но и сабинола<sup>4)</sup>, въ которомъ предполагалась комбинація двухъ тетраметиленныхъ колець и который легко при обработкѣ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  переходитъ въ цимоль. Затѣмъ упо-

1) Ber. Ber. 27 (1894), 896; Ber. Ber. 30 (1897), 437.

2) Ber. Ber. 28 (1895), 31.

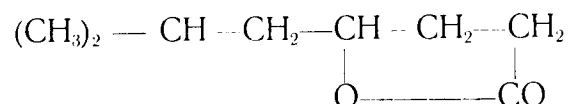
3) Ber. Ber. 31 (1898), 2025; Ber. Ber. 33 (1900), 1191.

4) Прим. Чѣмъ, между прочимъ, безповоротно рѣшенъ вопросъ о тождествѣ основного ядра этихъ соединеній.

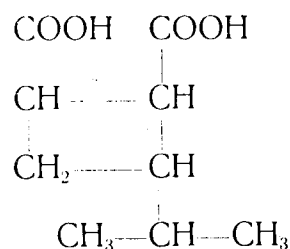
мянутымъ авторомъ сухой перегонкой танацетогендикарбоновой кислоты получены, какъ уже выше указывалось, два изомерныхъ соединенія — непредѣльная  $\gamma$ - $\delta$ -изоктенонная кислота



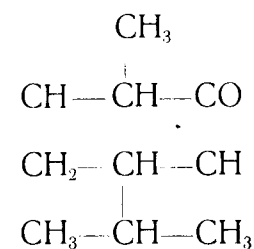
и предѣльный изоктолактонъ



Окисляя эти соединенія хамелеономъ, Фроммъ получилъ, какъ уже было сказано, изъ первой янтарную и щавелевую кислоты, а изъ лактона  $\beta$ -оксивалериановую. На основаніи этихъ наблюденій Фроммъ предлагаетъ для танацетогендикарбоновой кислоты формулу строения:

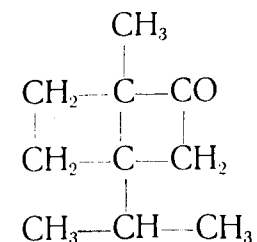


потому что изъ этой схемы, при разверзаніи діагональной связи, легко объяснить дальнѣйшія превращенія танацетогендикарбоновой кислоты — съ одной стороны въ изоктенонную и янтарную, съ другой стороны превращеніе въ изоктолактонъ, дающій  $\beta$ -оксивалериановую кислоту. Если такое строеніе танацетогендикарбоновой кислоты вѣрно, то для туйона нужно признать формулу Землера правильною



Аргументы Фромма, приведенные здѣсь, умаляются тѣмъ, что при сухой перегонкѣ танацетогендикарбоновой кислоты могла наступить глубокая изомеризація ея, а потому и полученіе упомянутыхъ продуктовъ разложенія ея не убѣдительно. Превращенія танацетогендикарбоновой кислоты можно согласовать и съ этой формулой Землера, если допустить изомеризацію, но, принимая во вниманіе недоказанность ея строения, этого сдѣлать нельзя.

Валлахъ<sup>1)</sup> придаетъ туйону формулу:

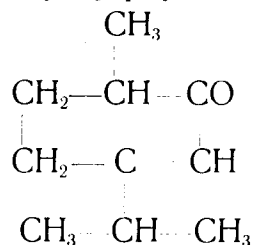


Основаніемъ для этого послужила Валлаху способность туйона давать оксиметиленное соединеніе. Но вѣдь определеніе физическихъ константъ заставило Чугаева<sup>2)</sup> въ позднѣйшее время признать въ туйонѣ триметиленное кольцо, котораго въ приведенной формулѣ не имѣется. Этой формулой нельзя объяснить просто и нѣкоторыхъ превращеній туйона, напр.

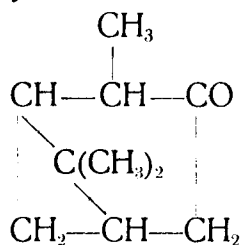
1) Lieb. Ann. 286 (1895), 117.

2) Ber. Ber. 33 (1900), 3126.

переходъ его въ карвотанацетонъ, весьма близко стоящій къ карвенону, формула котораго

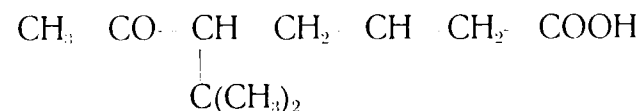


Послѣ того, какъ эта формула была подвергнута критикѣ Вагнеромъ<sup>1)</sup>, она должна быть оставлена. Вагнеръ помимо общихъ, уже извѣстныхъ, положеній о формулѣ туйона, высказываетъ цѣлый рядъ основательныхъ доводовъ. Онъ говоритъ, что, если туйонъ съ одной стороны окисляется въ кетонокислоту, переходящую при дальнѣйшемъ окисленіи въ двусосновную кислоту  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ , а съ другой стороны при окисленіи бромноватистымъ натріемъ даетъ предѣльную туйякамфорную кислоту  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , то въ немъ (туйонѣ) необходимо допустить группировку атомовъ:  $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}-\text{CH}_3$ , потому что остатокъ  $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CO}$ , какъ уже было упомянуто, необходимъ для образованія кетонокислотъ, остатокъ же  $\text{CO}-\text{CH}_2$  необходимъ для образованія двухъ карбоксилонъ туйякамфорной кислоты. На основаніи этого, а также положеній другихъ авторовъ, Вагнеръ предложилъ для туйона формулу:

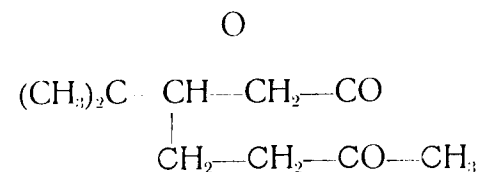


1) Ж. Р. Х. Ф. Об. 28, (1896), 90.

т. е. придавъ ему такой же скелетъ, какой находится въ пиненѣ. Такое представленіе частью подтверждалось тѣмъ, что туйонъ изомеризуется также, какъ пиненъ подъ вліяніемъ простого нагрѣванія изъ бициклическаго соединенія въ моноциклическое дипентенъ. Кромѣ того продуктъ окисленія туйона, туйякетонная кислота, изомерная съ пиноновой (Вагнеръ<sup>1)</sup>),



при дѣйствіи сѣрной кислоты переходитъ, подобно своему изомеру, въ метоэтилгептанонолидъ<sup>2)</sup>

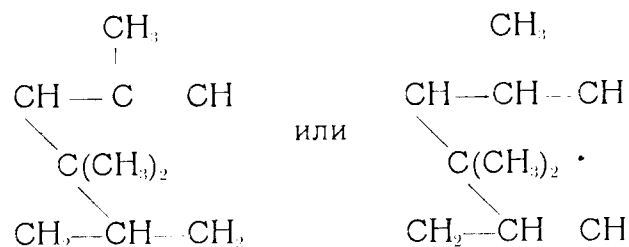


Но формула Вагнера не вѣрна, какъ указали на это Земмлеръ и отчасти Чугаевъ. Кетонъ съ такимъ строеніемъ давно извѣстенъ, пинокамфонъ<sup>3)</sup> и по свойствамъ не сходенъ съ туйономъ. Кромѣ того вѣдь образованіе метоэтилгептанонолида подъ вліяніемъ сѣрной кислоты не можетъ служить, по мнѣнію Земмлера вѣрнымъ діагностическимъ средствомъ, такъ какъ эта реакція сопровождается глубокой изомеризаціей исходной  $\alpha$ -танацеткетонной кислоты и не можетъ считаться аналогичной переходу пиноновой кислоты въ тотъ же метоэтилгептанонолидъ. Затѣмъ — еслибы формула туйона Вагнера оказалась вѣрною, то въ такомъ случаѣ туйону пришлось бы придать формулы:

1) Ber. Ber. 29 (1896), 885.

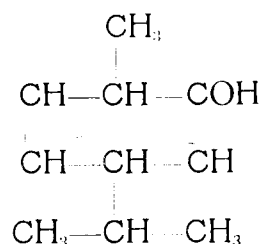
2) Ber. Ber. 29 (1896), 542.

3) Lieb. Ann. 300 (1898), 286; Lieb. Ann. 313 (1900), 363.



какъ на это указалъ Чугаевъ<sup>1)</sup>. Первая изъ нихъ, какъ извѣстно, принадлежитъ пинену, который по свойствамъ физическимъ значительно разнится отъ туйена; тогда оставалась бы вторая формула, отличающаяся отъ первой лишь мѣстонахожденіемъ этиленной связи, чѣмъ, разумѣется, не можетъ быть обусловлена большая разница между этими двумя углеводородами. Но, какъ увидимъ далѣе, между туйеномъ и пиненомъ въ дѣйствительности уже не такая разница, какъ это представляется инымъ изслѣдователямъ, ибо оба углеводорода помимо указанныхъ уже соединеній даютъ еще наприм. тождественный галоидангидридъ. Этотъ случай мы разберемъ на слѣдующихъ страницахъ.

Брюль<sup>2)</sup> придаетъ туйону энольную формулу



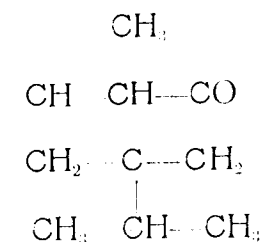
Авторъ на основаніи изученія лучепреломленія находить, что избытокъ рефракціи зависитъ отъ ча-

1) Ж. Р. Х. Ф. Об. 32 (1902), 859.

2) Ber. Ber. 32 (1899), 1233.

стичной энוליзації туйона. Эта формула подверглась критикѣ Чугаевымъ<sup>1)</sup>, который утверждаетъ, что этотъ избытокъ наблюдается во всѣхъ производныхъ туйона, наприм. туйенѣ, т. е. соединеніи, гдѣ и рѣчи не можетъ быть объ энוליзації.

Уступая давленію фактовъ и принимая во вниманіе критическія замѣчанія предшествующихъ изслѣдователей, Землеръ<sup>2)</sup> придалъ новую формулу туйону, общепринятую теперь почти всѣми изслѣдователями, отличающуюся отъ второй его формулы тѣмъ, что диагональная связь передвинута къ изопропильной группѣ



Съ помощью этой формулы онъ весьма гладко объясняетъ всѣ многочисленныя превращенія туйона, какъ то:

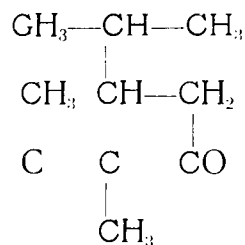
- 1) изомеризацію въ карвотанацетонъ,
- 2) изомеризацію въ изотуйонъ,
- 3) образованіе продуктовъ окисленія,
- 4) образованіе оксиметиленнаго соединенія,
- 5) бициклическій характеръ туйона.

Эти превращенія были изложены въ литературной части. Всѣ эти доводы были признаны въ последнее время и Чугаевымъ безъ достаточной критики. Мы здѣсь хотѣли представить возраженія лишь

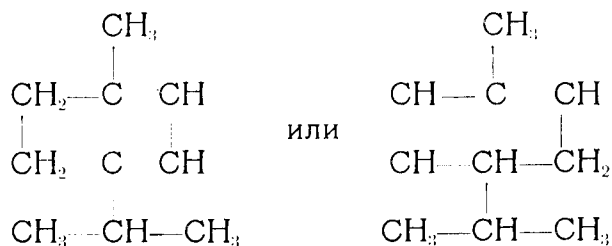
1) Ж. Р. Х. Ф. Об. 35 (1905), 550.

2) Ber. Ber. 33 (1900), 277, 2454.

относительно пункта второго. Какъ извѣстно, Земмлеръ придаетъ изотуйону, исходя изъ формулы танацетона (туйона), строение такое:



Какую же въ такомъ случаѣ придасть онъ формулу изотуйону<sup>1)</sup>, имъ же полученному? Едва ли подлежитъ сомнѣнiю, что „туйень“ Валлаха<sup>2)</sup> и „танацетень“ Земмлера суть изо-соединенiя, доказательствомъ тому служитъ полученный Валлахомъ углеводородъ C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> изъ изотуйиламина, который по свойствамъ не отличается отъ „туйена“ того же автора. Земмлеръ же считаетъ свой „танацетень“ „первымъ дигидропарацимоломъ“<sup>3)</sup>



т. е. онъ признавался въ то время прямымъ производнымъ туйона, образующимся на счетъ разверзанiя диагональной связи.

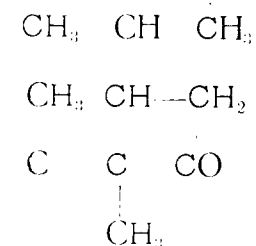
Эта формула строения изотуйена должна быть, само собою понятно, оставлена послѣ того, какъ было

1) Ber. Ber. 25 (1892), 3344.

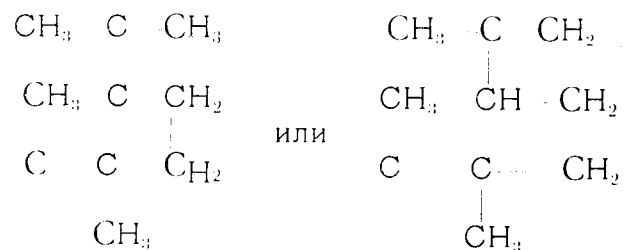
2) Lieb Ann. 286, (1895), 92.

3) Ber. Ber. 30 (1897), 443.

установлено, что онъ имѣеть совершенно иное строение, чѣмъ предполагалось раньше на основанiи изслѣдованiй Валлаха. Провѣривъ работы Валлаха надъ окисленiемъ изотуйона KMnO<sub>4</sub>, Земмлеръ<sup>1)</sup> нашелъ иные результаты, приведшіе его къ тому выводу, что строение изотуйона должно быть таково:



что было подтверждено потомъ и Валлахомъ<sup>2)</sup>. Здѣсь же разобралъ онъ и строение туйяментона и, какъ слѣдствiе изъ всего этого, предложилъ для туйена Земмлера формулы:



Вотъ въ какомъ положенiи стоялъ вопросъ о строенiи туйиловыхъ производныхъ къ тому времени, когда мною была предпринята по предложенiю проф. Кондакова настоящая работа, приведшая къ иному взгляду на строение разсматриваемаго ряда соединенiй, основанному на фактической сторонѣ настоящаго изслѣдованiя, изложенной въ экспериментальной части.

1) Ber. Ber. 33 (1900), 277.

2) Lieb. Ann. 323 (1902), 333.

Опредѣленіе лучепреломленія въ аппаратѣ Пульфриха при 20° дало слѣдующее:

$$n_D \quad 1,45179.$$

Отсюда по формулѣ Лоренцовъ

$$R = M \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2) \cdot d}$$

молекулярная рефракція R 44,41.

Для туйона же  $C_{10}H_{16}O$  по числамъ Конради<sup>1)</sup> вычисляется 44,11.

Опредѣленіе вращенія плоскости поляризаціи въ приборѣ Лорана при 20° дало слѣдующее:  $\alpha_D + 28^{\circ}6'$ ;  $d \quad 0,9229$ ;  $[\alpha]_D + 30^{\circ} 26'$ .

Такимъ образомъ нашъ препаратъ туйона не отличался замѣтно отъ препаратовъ, имѣвшихся въ рукахъ Землера, Валлаха, Брюля и Чугаева, если не считать меньшаго, чѣмъ у Чугаева, вращенія плоскости поляризаціи, какъ видно изъ слѣдующей сравнительной таблицы:

1) Прим. Для вычисленія молекулярной рефракціи взяты и въ дальнѣйшемъ числа по Конради.

## Экспериментальная часть.

Переходя къ изложенію экспериментальной части нашего труда, не можемъ не указать, что первоначальной нашей задачей было прослѣдить, имѣютъ ли мѣсто въ туйиловомъ ряду открытыя проф. Кондаковымъ<sup>1)</sup> изомерныя превращенія вторичныхъ гидроароматическихъ спиртовъ въ третичные при переведеніи первыхъ въ галоидангидриды. Впослѣдствіи пришлось эту нашу задачу расширить, когда необходимо было коснуться многихъ невыясненныхъ сторонъ строенія туйиловыхъ производныхъ.

Исходнымъ веществомъ для всѣхъ нашихъ опытовъ служилъ туйонъ изъ *ol. tanacetii*, полученный отъ фирмы „Шиммель и К<sup>о</sup>.“ Туйонъ для очищенія былъ подвергнутъ фракціонировкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ, такъ какъ не отличался абсолютной однородностью, судя по точкѣ кипѣнія. Свѣжеперегнанный онъ представлялъ безцвѣтную густоватую жидкость пріятнаго камфорнаго запаха. Для опытовъ служила фракція туйона со слѣдующими свойствами.

Точка кипѣнія 75° 75,5° при 9 м. м. Удѣльный вѣсъ  $d^{22}_4 \quad 0,9229$ .

1) Ber. Ber. 28 (1895), 1618.

Отношеніе туйона къ хлористому водороду.  
Chem. Zeitung 1902 26, 720.

Изъ первой части нашего труда видно, что изучено изомеризующее вліяніе на туйонъ лишь простого нагрѣванія и сѣрной кислоты, вліяніе же на него другихъ кислотъ, наприм. галоидоводородныхъ изучено совсѣмъ до насъ не было. Въ нашихъ глазахъ это должно было имѣть серьезное значеніе. Если туйонъ, дѣйствительно, есть соединеніе непредѣльное, какъ полагалъ сначала Валлахъ, или соединеніе съ діагональною связью, какъ теперь общепринято, то онъ долженъ образовать продукты присоединенія галоидоводородныхъ кислотъ подобно тому, какъ это происходитъ въ массѣ другихъ случаевъ. Кромѣ того, въ случаѣ образованія какого либо продукта присоединенія, это и былъ бы одинъ изъ тѣхъ гипотетическихъ промежуточныхъ продуктовъ изомеризаціи туйона въ карвотанацетонъ, или изотуйонъ, или же другой изомерный кетонъ, который никѣмъ еще не былъ выдѣленъ. Для разъясненія этихъ вопросовъ и производилась обработка туйона галоидоводородными кислотами. Обработка туйона соляной кислотой была произведена нами такъ: 50 граммъ его (1 образчикъ), растворенные въ 200 граммахъ уксусной кислоты, были насыщены сухимъ хлористымъ водородомъ при  $-20^{\circ}$  и оставлены при комнатной температурѣ на сутки. Продуктъ реакціи послѣ разбавленія водой, извлеченный петролейнымъ эфиромъ и отмытый отъ кислотъ, былъ высушенъ и подвергнутъ перегонкѣ; при этомъ получены 2 фракціи:

- 1) фракція  $100^{\circ}$ — $103^{\circ}$  при 11 мм.
- 2) фракція  $103^{\circ}$ — $107^{\circ}$  при 11 мм.

Авторы	Т. к.	Уд. вѣсъ $d_{4}^{20}$	Плотн. $\rho_D$	Вращен. $[\alpha]_D$	Уд. вращ. $[\alpha]_D$	MR.	
Земмлеръ <sup>1)</sup>	13 м. м. $84^{\circ}$ — $85^{\circ}$	0.9126	1.4495	$+30^{\circ}$	—	45.61 <sup>o</sup>	
Валлахъ <sup>2)</sup>	$200^{\circ}$ — $201^{\circ}$	0.9175	1.45119	—	—	45.20 <sup>o</sup>	
Брюль <sup>3)</sup>	—	0.9162	1.4522	—	—	44.78 <sup>o</sup>	
Чугаевъ <sup>4)</sup>	—	0.9166	1.45252	—	$+79^{\circ}26'$	44.54 <sup>o</sup>	
Нашъ <sup>5)</sup>	a	9 м. м. $75^{\circ}$ — $75.5^{\circ}$	0.9229	1.45179	$+28^{\circ}6'$	$+30^{\circ}26'$	44.41 <sup>o</sup>
	b	10 м. м. $78^{\circ}$ — $80^{\circ}$	0.9183	1.45609	$+68^{\circ}22'$	$+74^{\circ}26'$	45.18 <sup>o</sup>
	c	10 м. м. $78^{\circ}$ — $80^{\circ}$	0.9205	1.45399	$+63^{\circ}51'$	$+69^{\circ}21'$	44.71 <sup>o</sup>

1) Ber. Ber. 25 (1892), 3344.

2) Lieb. Ann. 286 (1896), 102.

3) Ber. Ber. 32 (1899), 1224.

4) Ber. Ber. 33 (1900), 3119.

5) Туйонъ бѣль, получаемъ отъ Шиммеля въ разные сроки 3 разъ.

Первая фракція составляла 30 гр. и содержала лишь слѣды хлора, вторая 12 гр. и хлора содержала много. Получилась слѣдовательно какая-то смѣсь, а не чистый хлоропродуктъ, который можно бы было выфракционировать и изслѣдовать. Поэтому объ фракціи продукта были обработаны спиртовой щелочью для разложенія примѣшаннаго, хлорсодержащаго соединенія и для выясненія природы получающагося при этомъ продукта. Но это намѣреніе въ желаемомъ нами направленіи выполнить не пришлось, такъ какъ большая часть продукта осмолилась, перегнавшаяся же часть весьма не значительная кипѣла при 225°—231° и состояла изъ туйона съ примѣсью продуктовъ его изомеризаціи, можетъ быть, изотуйона. Послѣ того, какъ эти наши опыты уже были опубликованы <sup>1)</sup>, Валлахъ <sup>2)</sup> ихъ повторишь, не упоминая о нихъ и нашелъ почти тоже самое, а именно, при нагрѣваніи туйона съ соляной кислотой при 200° Валлахъ получилъ изотуйонъ, можетъ быть, карвотанетонъ и цимоль.

#### Отношеніе туйона къ бромистому водороду.

Не удовлетворившись изученіемъ отношенія туйона, за неопредѣленностью данныхъ, къ соляной кислотѣ, мы попробовали отношеніе его къ бромистоводородной кислотѣ. Туйонъ, растворенный въ равномъ количествѣ уксусной кислоты, былъ пересыщенъ бромистоводородной кислотой и оставленъ при обыкновенной температурѣ на 4 сутокъ. Продуктъ реакціи, отмытый отъ уксусной и бромистоводородной кис-

1) Chem. Zeit. 1902 26, 720.

2) Lieb. Ann. 323 (1902), 372.

лотъ, былъ подвергнутъ перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ, причемъ были получены подобно предыдущему слѣдующія фракціи:

при 11 мм.  $\left\{ \begin{array}{l} 1) 100^{\circ} - 105^{\circ} \text{ большая часть} \\ 2) 105^{\circ} - 110^{\circ} \\ 3) 110^{\circ} - 115^{\circ} \end{array} \right.$

Количество брома въ этихъ фракціяхъ увеличилось по мѣрѣ повышенія точки кипѣнія. Во всякомъ случаѣ количество галоида было не таково, чтобы говорить о полной реакціи присоединенія. Полученный продуктъ на этотъ разъ былъ обработанъ влажною окисью серебра для того, чтобы образовавшийся бромкетонъ перевести въ соответствующій кетоспиртъ. Для этого продуктъ реакціи съ бромистымъ водородомъ взбалтывался время отъ времени съ влажною окисью серебра и, когда реакція, видимо, кончилась, перегонялся съ водяными парами. При этомъ были получены 2 фракціи.

	1 фракція.	2 фракція.	Изо-туйонъ <sup>1)</sup> .	Карвотан-ацетонъ <sup>2)</sup> .	Ментен-2-онъ <sup>3)</sup> .
Точка кип.	при 11 мм. 105°	106°			9 мм. 96-97°
	при 760 мм. 299°	231°	230°-231°	228°	227°-228°
Удѣльн. вѣсъ $d_{20}^{20}$	0.9312 <sup>d</sup>	0.9314 <sup>d</sup>	0.9285 <sup>d</sup>	0.9373 <sup>d</sup>	0.9351
Лучепр. $n_D$	1.48410	1.48458	1.48227	1.4835	1.4835
Молекулярная рефракція	вычисляется для C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sup>1)</sup> : 45.19.				
Найдено	46.69	46.74	46.75	46.43	46.56
Уд. вращ.	недѣтельны + 49.5°.				

недѣтельны

Изъ приведенныхъ свойствъ нашего вещества явствуетъ, что оно весьма близко подходитъ къ тремъ кетонамъ, приведеннымъ для сравненія. Для болѣе опредѣленнаго рѣшенія этого вопроса мы пробовали приготовить нѣкоторыя производныя этого соединенія; такъ былъ приготовленъ изъ него оксимъ по Гаррису. Полученный оксимъ представлялъ длинные шелковистые кристаллы съ точкой плавленія 114°—116°. Кристаллы были снова перекристаллизованы изъ метиловаго спирта, причемъ точка плавленія нѣсколько повысилась — 116°—117°. Будучи еще разъ перекристаллизованы, они показывали точку плавленія 117°—118°.

Кристаллы оксима оптически недѣтельны. Для сравненія оксима нашего кетона, мы приводимъ ниже свойства оксимовъ извѣстныхъ и въ настоящее время изученныхъ изомеровъ туйона.

#### Оксимы кетоновъ.

Изотуйонъ Валлаха <sup>1)</sup>	плавится 119°—120°.
Карвотанацетонъ Земмлера <sup>2)</sup>	92°—93°.
Ментонъ 2-онъ Гарриса <sup>3)</sup>	75°—77°.
Карвенонъ Валлаха <sup>7)</sup>	91°.
Туйаментонъ Валлаха	95°—96°.
Тетрагидрокарвонъ Валлаха	105°.

1) Валлахъ Lieb. Ann. 286. (1896), 109.

2) Земмлеръ Ber. Ber. 27. (1894), 895.

3) Гаррисъ Ber. Ber. 34. (1905), 1928.

4) Lieb. Ann. 286. (1896), 103.

5) Ber. Ber. 27. (1894), 895.

6) Ber. Ber. 34. (1901), 1928.

7) Ber. Ber. 28. (1895), 1963.

Какъ видно изъ этого сравненія, нашъ оксимъ подходитъ къ оксиму изотуйона, хотя, быть можетъ, въ нашихъ рукахъ былъ новый кетонъ, или же смѣсь кетоновъ, возможное образование которыхъ схематически представлено въ концѣ нашего труда.

Изъ взятаго для обработки по Гаррису нѣкоторая часть вещества недала кристаллическаго оксима, оставаясь жидкою, несмотря на продолжительное время стоянія (1½ года).

Значитъ въ несомнѣнною опредѣленностью доказано, что въ продуктахъ отъ обработки туйона галоидоводородными кислотами находятся продукты его изомеризаціи — изотуйонъ и карвотанацетонъ (?), т. е., также, какъ и при изомеризаціи туйона сѣрной кислотой, образуется и здѣсь изотуйонъ.

#### Туйиловый спиртъ.

Къ числу важныхъ производныхъ туйона относится ему отвѣчающій спиртъ. Для полученія его въ настоящее время существуютъ два пути: 1) возстановленіе танацетона праваго, α-туйона натріемъ въ этиловомъ спиртѣ<sup>1)</sup>. 2) возстановленіе сабинола въ растворѣ амиловаго спирта натріемъ по Земмлери<sup>2)</sup>. Мы избрали первый способъ. Для этого брали по Земмлери 24 части (120 грам.) туйона (образчикъ а), раствореннаго въ 100 частяхъ 98% этиловаго спирта и затѣмъ вносили мало по малу въ растворъ 18 частей (90 гр.) металлическаго натрія.

Реакція, вначалѣ бурная, подъ конецъ требуетъ легкаго нагрѣванія и прибавленія новаго количества спирта для растворенія новошедшаго въ реакцію натрія. Полученная кристаллическая масса алко-

1) Ber. Bericht. 25. (1892), 3344.

2) Ber. Bericht. 33. (1900), 1461.

голята разлагалась избыткомъ воды. Этиловый спиртъ былъ отогнанъ на водяной банѣ, а оставшійся туйиловый спиртъ перегнанъ съ водяными парами. Дистиллятъ, отдѣленный отъ воды и высушенный поташемъ, былъ подвергнутъ перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ; получилась густая жидкость пріятнаго запаха со слѣдующими свойствами:

Точка кипѣнія при 15 мм. 104°; 9 мм. 95.

Удѣльный вѣсъ при 20°  $d_{4}^{20} = 0,9266$ .

Опредѣленіе лучепреломленія при 20° дало  
 $n_D = 1,46455$ .

Молекулярная рефракція.

Вычисляется для  $C_{10}H_{18}O$ : 45,45. Найдено: 45,85.

Опредѣленіе вращенія плоскости поляризаціи при 20° дало:

$[\alpha]_D = +42^{\circ}40$ ;  $d_{4}^{20} = 0,9266$ ;  $(\alpha)_D = +46,2^{\circ}$

Сравнительная таблица<sup>1)</sup>.

Туйиловый спиртъ	Т. к.	Уд. вѣсъ	$n_D$	MR	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$
Земмлеръ <sup>2)</sup> изъ танацетона	13 м. м. 92°	0,9249	1,4635	45,89		
Валлахъ <sup>3)</sup>	210°—212°	0,9284				
Земмлеръ <sup>4)</sup> изъ сабинола	208°	0,920	1,464			
Чугаевъ <sup>5)</sup>	—	0,9210	1,46350	46,10		+69,40°
Нашъ <sup>6)</sup> а) 15 м. м.	104°	0,9282	1,46355	45,85	+42°40'	+46,2°
б) 12 м. м.	98,5°—101°	0,9246	1,46405	46,01	+56°20'	+60,59°
в) 14 м. м.	104°—106°	0,9224	1,40155	45,50	+59°2'	+63,59°

1) Свойства исходныхъ туйионовъ приведены на стр. 68.

2) Ber. Bericht. 25. (1892), 3344.

3) Lieb. Annal. 272. (1893), 109.

4) Ber. Bericht. 33. (1900), 1461.

5) Ber. Bericht. 33. (1900), 3120.

6) Туйиловый спиртъ готовился нами не однократно, посему мы приводимъ свойства полученныхъ нами въ разное время образцовъ спирта.

Преслѣдуя нашу главную цѣль — установить, происходитъ ли изомерное превращеніе этого вторичнаго гидроароматическаго спирта въ третичныя производныя при переведеніи его въ галоидангидриды, мы занялись приготовленіемъ изъ туйиловаго спирта хлористаго и бромистаго туйиловъ.

#### Хлористый туйиль.

Этотъ единственный, до насъ изслѣдованный, галоидангидридъ былъ приготовленъ впервые, какъ упомянуто въ литературной части, Земмлеромъ<sup>1)</sup> изъ туйиловаго спирта обработкой его пятихлористымъ фосфоромъ. Къ сожалѣнію Земмлеръ ближе не описалъ условій полученія этого хлорюра, равнымъ образомъ и о самомъ хлорюрѣ далъ скудныя данныя, указавъ лишь его точку кипѣнія 72° при 10 мм. и отмѣтивъ его необыкновенное постоянство. Уже послѣ нашихъ изслѣдованій хлористаго туйила, Земмлеръ<sup>2)</sup> для своихъ опытовъ возстановленія металлическимъ натріемъ въ терпеномъ ряду, приготовлялъ этотъ хлорюръ еще разъ и получилъ при возстановленіи его на холодѣ Na углеводородъ  $C_{10}H_{18}$  названный имъ „дигидротанацетеномъ“. Свойства его: точка кипѣнія 164°—166°; уд. в.  $d_{10}^{20} = 0,810$ ;  $n_D = 1,451$ . Углеводородъ, по видимому, не чистъ, а представляетъ смѣсь. Мы для приготовленія<sup>3)</sup> хлористаго туйила поступали такъ: въ круглодонную колбу помѣщали пятихлористый фосфоръ, считая по 60 граммъ на каждые 45 граммъ спирта; соединяли затѣмъ колбу съ обратнымъ холодильникомъ, въ свободный

1) Ber. Bericht. 25 (1892), 3345.

2) Ber. Bericht. 36, (1903), 1037.

3) Ber. Bericht. 28, 1816, 1895.

конецъ котораго была вставлена U образная трубка, содержащая фосфорный ангидридъ для устраненія вліянія влаги. Такимъ образомъ устроенная колба погружалась въ охладительную смѣсь; затѣмъ на пятихлористый фосфоръ, покрытый слоемъ низкокипящаго петролейнаго эфира, прибавляли черезъ воронку съ краномъ малыми порціями туйиловый спиртъ, растворенный въ трехъ частяхъ петролейнаго эфира. По окончаніи реакции продукты ея вливались въ воду со льдомъ и промывались неоднократно водою для удаленія хлорокиси фосфора и соляной кислоты. Очищенный такимъ образомъ растворъ хлористаго туйила, сушился хлористымъ кальціемъ, затѣмъ подвергался перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ. Отдѣленный отъ петролейнаго эфира хлоропродуктъ далеко не обладалъ такими свойствами, какія приписываютъ ему Земмлеръ<sup>1)</sup> „Tanacetylchlorid siedet bei 72° unter 10 mm. Druck und merkwürdiger Weise sehr beständig ist.“ Нашъ хлорюръ имѣлъ весьма непостоянную точку кипѣнія да и самъ не отличался стойкостью. Такъ, уже при сушеніи его хлористымъ кальціемъ, онъ сильно краснѣетъ или зеленѣетъ, а въ концѣ перегонки всегда выдѣляется хлористый водородъ и остается смолистый осадокъ, содержащій фосфоръ. Присутствіе фосфорной кислоты было констатировано и въ продуктахъ разложенія хлористаго туйила ѣдкимъ калиемъ, причемъ вмѣстѣ съ хлористымъ калиемъ оказалась и фосфорная кислота въ значительныхъ количествахъ. Приписывая непостоянство полученнаго хлорюра присутствію въ немъ фосфорныхъ эфировъ, мы нѣсколько измѣнили вышеописанный способъ очистки хлористаго туйила. Для отдѣленія отъ

1) Ber. Ber. 25. (1892), 3345.

предполагаемыхъ фосфорныхъ эфировъ, мы, при послѣдующихъ приготовленіяхъ хлористаго туйила, передъ перегонкой его въ разрѣженномъ пространствѣ, перегоняли сырой хлорюръ съ водяными парами. Послѣ этого онъ сушился надъ хлористымъ кальціемъ, причемъ хлорюръ ни при стояніи, ни при перегонкѣ видимо не измѣнялся, но за то при очищеніи хлорюра такимъ путемъ получается онъ съ ментоловымъ запахомъ. Образование ментолоподобнаго вещества въ указанныхъ условіяхъ не представляетъ ничего неожиданнаго, такъ какъ оно могло образоваться здѣсь вслѣдствіе разложенія водяными парами туйило-фосфорнаго эфира, или же самого хлорюра. Отъ влажной окиси серебра хлорюръ пріобрѣтаетъ грибной запахъ, повидимому, отъ образованія третичнаго спирта. Хлористый туйиль готовился нами неоднократно, причемъ выходы его не превышали 80%, на взятый въ реакцію туйиловый спиртъ. Кипитъ онъ, какъ уже сказано, непостоянно. Такъ при перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ одного препарата, который не былъ предварительно перегнанъ съ водяными парами, были получены 4 фракціи со слѣдующими свойствами:

1 фракція.

Точка кипѣнія при 11 мм. 75° 80° (10%, всего количества).

Удѣльный вѣсъ $d_4^{20}$	0.9641 9620
Лучепреломленіе $n_D$	1.4778
Молекулярная рефракція.	
Вычисляется для $C_{10}H_{17}Cl$	

по числамъ Конради: 48.86  
 „ „ Траубе: 50.29  
 „ „ Брюля: 49.87

Найдено:  
 50.82,

Удѣльное вращеніе  $[\alpha]_D = +4.3^\circ$ .

2 фракція.

Точка кипѣнія при 11 мм.  $80^\circ$   $85^\circ$  (40%).

Удѣльный вѣсъ  $d_4^{20}$  0.9417

0.9402

Лучепреломленіе  $n_D$  1.47371

MR найдено: 51,45.

Удѣльное вращеніе  $[\alpha]_D = +6.27^\circ$ .

3 фракція.

Точка кипѣнія при 11 мм.  $85^\circ$   $90^\circ$  (40%).

Удѣльный вѣсъ  $d_4^{20}$  0.9639

0.9604

Лучепреломленіе  $n_D = 1.47341$

MR найдено: 50,24.

Удѣльное вращеніе  $[\alpha]_D = +5.36^\circ$ .

4 фракція.

Точка кипѣнія при 11 мм.  $90^\circ$   $105^\circ$  (10%).

Удѣльный вѣсъ  $d_4^{20}$  0.9127

0.9112

Лучепреломленіе  $n_D$  1.47263

MR найдено: 52,98.

Удѣльное вращеніе  $[\alpha]_D = +2.25^\circ$  (50 мм).

Послѣдняя фракція, содержащая высококипящіе продукты, была отдѣлена, а первая три были соединены вмѣстѣ, перегнаны съ водяными парами и затѣмъ были подвергнуты новой фракціонировкѣ, но предварительно было опредѣлено въ нихъ содержаніе хлора.

1) 0.4295 вещества дали 0.2844 AgCl.

Найдено Cl 16.35%.

2) 0.2745 вещества дали 0.1787 AgCl.

Найдено Cl 16.10%.

Вычисляется для  $C_{10}H_{17}Cl$  20.57%.

Послѣ повторной перегонки наконецъ были получены слѣдующія фракціи:

1 фракція.

Точка кипѣнія при 11 мм.  $72^\circ$   $77^\circ$ .

„ при обыкновенн. давленіи  $176^\circ$   $200^\circ$ .

Въ этой фракціи было опредѣлено содержаніе хлора.

0.7112 вещества дали 0.4409 AgCl.

Найдено Cl 15.32%.

Вращеніе къ сожалѣнію опредѣлено не было.

2 фракція.

Точка кипѣнія при 11 мм.  $77^\circ$   $83^\circ$ .

Удѣльный вѣсъ  $d_{20}^{20} = 0.9413$ .

Лучепреломленіе  $n_D = 1.47243$ .

MR найдено: 51,85.

Удѣльный вращеніе  $[\alpha]_D = +5^\circ 48'$ .

3 фракція.

Точка кипѣнія при 11 мм.  $83^\circ$   $90^\circ$ .

Удѣльный вѣсъ  $d_{20}^{20}$  0.9701

Лучепреломленіе  $n_D$  1.47322

MR найдено: 49,90.

Удѣльное вращеніе  $[\alpha]_D = +7.46^\circ$ .

Различныя фракціи хлористаго туйила представляютъ безцвѣтную жидкость, желтѣющую на воздухѣ и реагирующую съ влажною окисью серебра. Судя по содержанію хлора и другимъ физическимъ свойствамъ, хлоруръ не получается чистымъ. Обработкой спир-

товой щелочью различныя фракціи хлористаго туйила были превращены въ соответствующіе углеводороды.

Разложеніе хлористаго туйила спиртовымъ КОН.

Хлористый туйиль, полученный изъ туйиловаго спирта съ помощью  $\text{PCl}_5$  по словамъ Землера, приведеннымъ на стр. 76, очень стойкое соединеніе по отношенію къ анилину. Хотя это указаніе и не вполне вѣрно, такъ какъ мы получили изъ хлорюра углеводородъ, но все же нужно сознаться, что разложеніе его идетъ довольно медленно и только при повторной обработкѣ хлорюра спиртовымъ КОН можно достигнуть полного разложенія. При нагреваніи хлористаго туйила въ продолженіе 12 часовъ со спиртовой щелочью, съ обратно поставленнымъ холодильникомъ на водяной банѣ большая часть (но не весь) его разложилась. Продуктъ разложенія былъ отогнанъ съ водяными парами. Всплывшій маслянистый слой отдѣленъ, высушенъ и перегнанъ сначала въ разрѣженномъ пространствѣ, а затѣмъ разогнанъ подъ обыкновеннымъ давленіемъ на двѣ фракціи: 1) фракція  $155^\circ - 175^\circ$ ; 2) фракція  $175^\circ - 185^\circ$ . Изъ первой фракціи послѣ многократной перегонки ея надъ Na полученъ углеводородъ, не содержащій хлора, перегоняющійся въ широкихъ предѣлахъ  $160^\circ - 175^\circ$ ; (см. ниже образецъ b). Остатокъ отъ этой перегонки, а также вся вторая фракція, содержащая еще неразложившійся хлорюръ, были въ тѣхъ же условіяхъ разложены снова спиртовой щелочью, причемъ полученъ углеводородъ перегоняющійся  $166^\circ - 183^\circ$  (образецъ c). Но и послѣ вторичной обработки получился остатокъ, содержащій хлоръ, какъ это обнаружено реакціей Бейльштейна.

Этотъ остатокъ былъ для полного разложенія нагретъ въ запаянной трубкѣ до  $140^\circ$  со спиртовой щелочью въ продолженіе четырехъ часовъ. Получился продуктъ, уже не содержащій хлора. При фракціонировкѣ онъ далъ двѣ фракціи: 1)  $152^\circ - 170^\circ$ ; 2)  $170^\circ - 180^\circ$  и кромѣ того еще вещество съ ментольнымъ запахомъ и вкусомъ. Опредѣленіе свойства этихъ всѣхъ образцовъ углеводорода дало слѣдующее:

О б р а з ц ы.

	a		b	c	d		
	$155^\circ$	$175^\circ$			$175^\circ - 185^\circ$	$160^\circ - 175^\circ$	$166^\circ - 183^\circ$
Точка кипѣнія . . . . .							
Удѣльный вѣсъ $d_{20}^0$ . . . . .	0,8400	0,8410	0,8379	0,8442	0,8297	0,8425	
Лучепреломленіе $n_D$ . . . . .	1,46613	1,47302	1,46425	1,46930	1,45509	1,47087	
MR вычислено по Коиради для $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ <sup>1</sup> : 43,53; Траубе : 44,69							
для $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ <sup>2</sup> : 45,24; : 46,10							
Найдено . . . . .	44,85	45,36	44,80	44,88	44,48	45,10	
Удѣльн. вращеніе $[\alpha]_D$ . . . . .	+2,11°	+3,22°	-13,38°	недѣят.	-3,45°	-2,5°	

Изъ приведеннаго видно, что хлористый туйиль при обработкѣ спиртовой щелочью разлагается на смѣсь углеводородовъ, одинъ изъ которыхъ низкокипящій, а другой высококипящій. Полученный углеводородъ различныхъ фракцій реагируетъ съ уксуснокислой ртутью, образуя чешуйчатые пластинки, каковое свойство присуще по словамъ Чугаева лишь его, якобы, туйену, но по нашимъ наблюденіямъ подобнымъ же образомъ реагируютъ и пиненъ, дипентенъ, лимоненъ и другіе гидроароматическіе углеводороды.

Для сравненія нашего туйена съ извѣстными такъ наз. туйенами другихъ авторовъ, мы приводимъ слѣдующую таблицу:

Авторы.	Способы приготовленія.	Т. к.	Уд. въсь.	Лучепре-ломленіе.	Удельное вращеніе.	MR
Валлахъ <sup>1)</sup>	Сухой перегонкой хлор. вод. туйиламина, пригот. по Лейкарту . . . . .	172°—175°	0.840	1.4761		45.67
Земмлеръ <sup>2)</sup>	Сухой перегонкой хлор. вод. танацетамина, пригото- вленного изъ танацет- оксима . . . . .	14мм.60° 63°	0.8408	1.476	—	45.62
Валлахъ <sup>2)</sup>	Изъ хлорист. вод. изотуй- иламина . . . . .	170° 172°	0.8360	1.47145		45.67
Чугаевъ <sup>4)</sup>	Ксантогенов. методомъ . . . . .	151°—152°	0.8275	1.45042	+ 4.23°	44.21
Его же <sup>5)</sup>	Изъ туйиламина реакціей Гофмана . . . . .	151°—152°	0.8263	1.45022	+ 8.23°	44.25
Земмлеръ <sup>6)</sup>	Сабиненъ изъ Ol. Sabinac	162°—166°	0.840	1.402		44.9
Нашъ . . . . .	Изъ хлористаго туйила а) {	155°—175°	0.8400	1.46613	+ 2.11°	41.85
		175°—185°	0.8410	1.47302	+ 3.22°	45.36
		b) 160°—175°	0.8375	1.46425	— 13.38°	44.80
		c) 166°—183°	0.8442	1.46930	Недѣят.	44.88
		d) { 152°—170°	0.8297	1.45509	— 3.45°	44.48
170°—180°	0.8425	1.47087	— 2.5°(5м.)	45.10		

- 1) Lieb. Ann. 272. (1893), 111; 286 (1895), 99.
- 2) Ber. Ber. 25. (1892), 3345.
- 3) Lieb. Ann. 286. (1895), 100.
- 4) Ber. Ber. 33. (1900), 3120.
- 5) Ж. Р. Х. Ф. О-ва. 36. (1904), 1013.
- 6) Ber. Ber. 33. (1900), 1463.

Сравненіе свойствъ нашего углеводорода съ при- веденными туйенами другихъ авторовъ показываетъ, что онъ занимаетъ какъ бы промежуточное положеніе между ними, а именно низкокипящая часть (образцы b и d) по свойствамъ своимъ близка къ туйену. Чу- гаева и сабинену Земмлера<sup>1)</sup>, тогда какъ высоко- кипящая часть (обр. с и d) ближе подходит къ та- нацетену Земллера и туйену, (а также изотуйену) Валлаха. На основаніи этого мы и предположили, что полученный нами углеводородъ состоитъ, по край- ней мѣрѣ, изъ двухъ различныхъ углеводородовъ, от- личающихся не только по свойствамъ физическимъ, но, какъ увидимъ далѣе и по свойствамъ химическимъ. Одинъ изъ углеводородовъ, повидимому, или тожде- ственъ, или близокъ къ танацетену Земллера, или туйену Валлаха. Эти углеводороды, признававшіеся сначала, какъ было указано въ исторической части, истинными производными туйона, оказались тождественными съ изотуйеномъ Валлаха. А такъ какъ послѣдній углеводо- родъ отвѣчаетъ не истиннымъ туйиловымъ производ- нымъ, а пентаметилеинымъ, какъ предполагалъ Земм- леръ и какъ потомъ подтвердилъ Валлахъ, то при приго- товленіи танацетена и туйена происходила, очевидно, пе- регруппировка, дающая изотуйиловыя производныя. Это впрочемъ было не ново, такъ какъ Валлахомъ уже было доказано и раньше, что при обработкѣ какъ самаго туйона, такъ и туйоноксида (т. пл. 52°) сѣрной кисло- той получается изъ перваго изотуйонъ, а изъ втораго оксимъ съ т. плавленія 119°—120°.

Что касается однородности самого изотуйена и тождественности его съ танацетеномъ, (туйеномъ Вал-

1) Ber. Ber. 33. (1900), 1465.

лаха), то и тутъ, судя по нѣкоторой разницѣ въ ихъ физическихъ свойствахъ, является рядъ сомнѣній, указывающихъ на неполное тождество всѣхъ этихъ углеводородовъ. На сколько однороденъ самъ изотуйенъ за отсутствіемъ фактовъ пока трудно рѣшить.

Низкокипящая часть нашего углеводорода по своимъ свойствамъ очень близка къ туйену Чугаева и сабинену Землера, которые считаются уже истинными производными туйона, т. е. бициклическими соединениями. На основаніи высказанныхъ соображеній мы считаемъ, что второй изъ нашихъ углеводородовъ — бициклическій съ одной двойной и одной діагональной связью. Содержится ли въ нашемъ углеводородѣ кромѣ этихъ двухъ еще третій, за отсутствіемъ фактовъ, сказать трудно. Придя къ такимъ выводамъ, мы хотѣли подтвердить ихъ прямыми фактами и прежде всего постараться выяснить, изъ какой же собственно фракціи хлорюра получается тотъ или другой изъ предполагаемыхъ углеводородовъ. Для этого намъ пришлось вновь готовить хлорюръ и подвергнуть разложенію отдѣльныя его фракціи. Передъ фракціонировкой вновь полученный хлорюръ на этотъ разъ былъ перегнанъ съ водяными парами.

При перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ хлорюръ этотъ далъ слѣдующія три фракціи:

	I	II	III
Точка кипѣнія при 11 мм. =	72°—78°	78°—83°	83°—90°
Удѣльный вѣсъ $d_{19}$ =	0.9318	0.9375	0.9655
Лучепреломленіе $n_D$ =	1.47322	1.47332	1.47488
Молекулярная рефр. MR =	51.93	51.64	50.40'
Удѣльное вращеніе $[\alpha]_D$ =	+ 6.10°	+ 8.50°	+ 6.23°
Относительный выходъ . .	50%	40%	10%

Первая фракція при разложеніи спиртовымъ КОН дала углеводородъ, перегоняющійся 160°—180°.

При фракціонировкѣ этого углеводорода онъ былъ раздѣленъ на двѣ фракціи, со слѣдующими свойствами:

I фракція. Послѣ перегонки надъ металлическимъ натріемъ, представляетъ подвижную жидкость съ запахомъ, напоминающимъ алленные углеводороды.

Точка кипѣнія =	157°—170°
Удѣльный вѣсъ $d_{20}$ =	0.8328
Лучепреломленіе $n_D$ =	1.45949

Молекулярная рефракція.

Вычисляется для $C_{10}H_{16}$ <sup>1</sup> ;	$C_{10}H_{16}$ <sup>2</sup> ;	Найдено:
43.53	45.24	44.68

Опредѣленіе вращенія плоскости поляризаціи дало  $[\alpha]_D = + 3,19°$ .

2 фракція тоже была перегнана надъ металлическимъ Na. Имѣетъ запахъ, напоминающій терпинолень или дипентень.

Точка кипѣнія . . . . .	170—176°
Удѣльный вѣсъ $d_{20}$ . . . . .	0.8424
Лучепреломленіе $n_D$ . . . . .	1.46979
Молекулярная рефракція: найдено	45.02.

Вращенія не имѣетъ.

Вторая фракція хлористаго туйила (77°—83° при 11 мм.) дала при разложеніи спиртовой щелочью углеводородъ, перегоняющійся 160°—180°; онъ былъ разогнанъ тоже на двѣ фракціи, причемъ высококипящей

части здѣсь оказалось значительно больше; свойства ея таковы:

Точка кипѣнія . . . . .	= 174° 179°
Удѣльный вѣсъ $d_{20}$ . . . . .	= 0.8444
Лучепреломленіе $n_D$ . . . . .	= 1.47897
Молекулярная рефракція: найдено	45.67.

Значитъ всѣ фракціи хлорюра даютъ ту же смѣсь углеводовъ то съ преобладаніемъ низкокипящей части, то высококипящей. Низкокипящій хлорюръ даетъ больше низкокипящаго углеводорода, тогда какъ высоко кипящій хлорюръ почти его не даетъ, а даетъ лишь высококипящій углеводородъ.

#### Отношеніе туйиловаго спирта къ соляной кислотѣ.

Послѣ того, какъ намъ не удалось съ помощью  $PCl_5$  получить однороднаго и чистаго хлорюра, дающаго однородный углеводородъ, мы сдѣлали попытку приготовить его обработкой туйиловаго спирта или пересыщенной соляной кислотой, или хлористоводородной уксусной кислотой.

Къ 40 граммамъ туйиловаго спирта было прибавлено 200 граммъ хлористоводородной кислоты, насыщенной при 20° и смѣсь эта была оставлена при комнатной температурѣ продолжительное время (мѣсяцъ) до исчезновенія запаха туйиловаго спирта. Въ другой же разъ, для болѣе равномернаго хода реакціи, туйиловый спиртъ былъ смѣшанъ съ хлористоводородной уксусной кислотой. И въ томъ и въ другомъ случаѣ образовавшійся хлорюръ былъ отдѣленъ, промытъ водою, высушенъ и перегнанъ въ разрѣженномъ

пространствѣ. При этомъ былъ полученъ зеленовато бурый продуктъ, перегоняющійся весьма непостоянно; при 10 мм. начинаетъ перегоняться отъ 80°; къ концу же перегонки температура поднимается до 200°, оставляя довольно значительное количество осмолившагося продукта. Въ виду такого непостоянства полученнаго хлорюра, онъ былъ перегнанъ съ водяными парами. Послѣ таковой очистки продуктъ нѣсколько измѣнился и, подвергнутый вновь перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ, перегонялся отъ 80° до 160° при 10 мм. причемъ половина всего количества перегналась при 80°-90°, затѣмъ температура быстро повышалась до 140° и между 140°-150° переходитъ большая часть продукта. Выше 160° перегоняются уплотненные продукты.

Эти скачки въ температурѣ кипѣнія при перегонкѣ хлорюра могли зависѣть отъ того, что продуктъ состоялъ изъ двухъ хлорюровъ; монохлорида и дихлорида, причемъ первый, какъ ниже кипящій, перегнался сначала, второй же въ концѣ перегонки.

Первая порція имѣла ясно выраженный запахъ и вкусъ ментола. Она потомъ была обработана спиртовымъ КОН на водяной банѣ, причемъ получилось вещество съ ментоловымъ запахомъ, съ небольшою примѣсью неразложившагося хлорюра. Для окончательнаго разложенія послѣдняго, онъ былъ снова нагрѣтъ со спиртовой щелочью, но уже при 140° и въ запаянной трубкѣ. Полученный при этомъ продуктъ перегнался при 8 мм. 45°-105°; онъ былъ расфракционированъ на двѣ фракціи подъ обыкновеннымъ давленіемъ.

- 1) фракція 156°-180° очень незначительная
- 2) фракція 180°-220° бóльшая.

Другія физическія свойства первой фракціи въ виду ея малаго выхода, а главное въ виду ея сходства съ раньше приведенными образцами углеводорода, опредѣлены не были. Изъ второй же фракціи дробной перегонкой было выдѣлено вещество спиртового характера, описываемое ниже при бромистомъ туйилѣ. Свойства разсматриваемаго хлористаго туйила оказались совершенно иными, чѣмъ у ранѣе описаннаго хлорюра — въ томъ отношеніи, что послѣдній разлагался въ главной массѣ на углеводородъ, а здѣсь обратно — углеводорода получается ничтожно мало.

#### Бромистый туйиль (HBr).

Если туйиловый спиртъ далъ съ хлористоводородной кислотой хлорюръ, отличающійся по свойствамъ и по продуктамъ разложенія отъ хлористаго туйила, полученнаго съ помощью  $\text{PCl}_5$ , то мы полагали, что эта разница, можетъ быть, будетъ выражена еще рельефнѣе при приготовленіи бромюра съ помощью бромистоводородной кислоты.

Для полученія этого соединенія были обработаны 50 граммъ туйиловаго спирта 150-ью граммами бромистоводородной кислоты, насыщенной при  $20^\circ$ . Реакція при этомъ происходитъ весьма энергично и сопровождается рѣзкимъ повышеніемъ температуры и образованіемъ большого количества продуктовъ осмолѣнія, если ее вести неосторожно безъ охлажденія.

Повышеніе температуры было столь сильно, что при одномъ неудачномъ опытѣ, не смотря на предварительное охлажденіе, стеклянка лопнула; поэтому при другомъ опытѣ туйиловый спиртъ былъ прибавленъ къ сильно охлажденному бромистому водороду;

смѣсь стояла двое сутокъ сначала при  $0^\circ$ , затѣмъ при комнатной температурѣ; за это время реакція, по видимому, закончилась, что сказывалось исчезновеніемъ запаха туйиловаго спирта и отсутствіемъ струекъ на границѣ верхняго и нижняго слоя. Верхній слой былъ отдѣленъ, промытъ, растворенъ въ петролейномъ эфирѣ и высушенъ надъ хлористымъ кальціемъ. При этомъ бурый цвѣтъ петролейнаго раствора бромюра перешелъ въ темнозеленый. Затѣмъ бромпродуктъ былъ подвергнутъ перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ, причемъ онъ обнаружилъ крайне непостоянную температуру кипѣнія — кипѣлъ онъ  $120^\circ$ — $160^\circ$  при 10 м. м., перегоняясь въ видѣ безцвѣтной густой жидкости, тяжелѣе воды. Послѣднія капли перегона имѣли совсѣмъ густую консистенцію и въ остаткѣ осталось значительное количество (не менѣе 50%) смолообразной массы.

Затѣмъ перегнаный бромюръ за невозможностью его расфракціонировать былъ разложенъ спиртовымъ КОН при  $100^\circ$ ; послѣ обычной обработки продуктъ разложенія былъ перегнанъ въ разрѣженномъ пространствѣ.

Точ. к. при 10 м. м.  $80^\circ$ — $110^\circ$ , больш. ч.  $90^\circ$ — $96^\circ$ .

Удѣльный вѣсъ  $d_{20} = 0.8536$ .

Лучепреломленіе  $n_D = 1.47261$ .

Вращеніе плоскости поляризаціи  $[\alpha]_D = +12.11^\circ$ .

Низкокипящихъ углеводородныхъ фракцій почти не было.

Такъ какъ реакція между туйиловымъ спиртомъ и бромистоводородной кислотой идетъ, какъ мы голько что видѣли, съ образованіемъ большого количества смолообразныхъ продуктовъ, то мы, для умѣренія ея

(реакції) предпріяли новий опытъ въ нѣсколько иныхъ условіяхъ, — а именно бромистый водородъ брали не въ водномъ, а въ уксуснокисломъ растворѣ.

50 граммъ туйиловаго спирта были смѣшаны съ 200 граммами уксусной кислоты, пересыщенной бромистымъ водородомъ и оставлены при комнатной температурѣ въ продолженіе двухъ сутокъ. Затѣмъ продуктъ реакціи, послѣ удаленія промываніемъ бромистоводородной и уксусной кислотъ, былъ подвергнутъ перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ, причемъ получены фракціи:

- |              |         |      |               |
|--------------|---------|------|---------------|
|              | 1) 100° | 110° | очень малая   |
| при 11 м. м. | 2) 110° | 117° | самая большая |
|              | 3) 117° | 125° | малая.        |

Какъ видно, получился опять не однородный продуктъ, а смѣсь. Бромюръ отличался большимъ непостоянствомъ на воздухъ очень скоро принимаетъ фіолетовую окраску, выдѣляя бромистый водородъ. Свойства второй фракціи слѣдующія:

Точка кипѣнія 110°—117° при 12 мм.  
Удѣльный вѣсъ  $d_{18}$  1.007  
Лучепреломленіе  $n_D = 1.47273$

Молекулярная рефракція.

Для $C_{10}H_{17}Br$ вычисляется	Найдено
51.43	53.50
	60.43

Для  $C_{10}H_{18}Br_2$  61.78

Удѣльные вращеніе плоскости поляризаціи  
 $[a]_D = +23^{\circ}5$ .

Слѣдовательно, по числовымъ даннымъ судя, онъ представляетъ смѣсь моно- и диброміда. Бромюръ

этотъ былъ разложенъ спиртовой щелочью при 100°, причемъ получилось, кромѣ углеводорода, вещество съ характеромъ спирта, о которомъ было уже нами упомянуто при хлористомъ туйилѣ.

Углеводорода получилось очень мало; онъ представлялъ подвижную жидкость съ запахомъ, напоминающимъ углеводородъ, полученный при разложеніи хлористаго туйила спиртовой щелочью. Такъ какъ этого углеводорода у насъ было очень мало и мы не сомнѣвались въ самомъ характерѣ его, то дальнѣйшее изслѣдованіе его произведено не было. Гораздо большій интересъ представляла другая часть продукта разложенія бромистаго туйила спиртовой щелочью — вещество спиртоваго характера, съ ясно выраженнымъ ментольнымъ запахомъ и вкусомъ. Судя по отношенію этого вещества къ бромю и хамелеону, оно не предѣльно. Свойства его:

Точка кипѣнія 218—221°; при 8 м. 96°—100°  
Удѣльный вѣсъ  $d_{20} = . . . . . 0.9174$   
Лучепреломленіе  $n_D = . . . . . 1.47936$

Молекулярная рефракція.

Вычисляется для $C_{10}H_{17}OH$ <sup>1)</sup>	Найдено
47.16	47.32

Вращенія не имѣеть. Значитъ, по своимъ особенностямъ бромюръ тождественъ или близокъ къ хлорю (HCl).

Что касается высококипящей ментолоподобной части, полученной послѣ разложенія хлористаго туйила <sup>1)</sup> спиртовымъ КОН, то она, не смотря на двух-

<sup>1)</sup> Хлористый туйилъ приготовленный изъ туйиловаго спирта обработкой  $PCl_5$ .

кратную обработку щелочью, еще содержала хлоръ. Для окончательнаго разложенія пришлось ее еще разъ обработать спиртовымъ КОН при  $160^{\circ}$  въ продолженіе 5 часовъ, послѣ чего хлоръ уже отсутствовалъ. Свойства полученнаго вещества, слѣдующія :

Точка кипѣнія . . . . .  $202^{\circ}$  -  $208^{\circ}$   
 Удѣльный вѣсъ . . .  $d_{4}^{18} = 0.8907$   
 Лучепреломленіе . . .  $n_D = 1.46979$

Молекулярная рефракція.

Вычисляется для  $C_{10}H_{18}O$  . . . . . Найдено  
                                   47.16           47.69

Вращеніе плоскости  $[\alpha]_D = + 21.25^{\circ}$ .

Считая этотъ продуктъ непредѣльнымъ, мы возстановляли его натріемъ въ этиловомъ спиртѣ при нагрѣваніи, причемъ на 17 граммъ пошло 10 граммъ Na. Полученный продуктъ не измѣнилъ своего запаха, но другія свойства его оказались слѣдующія :

Точка кипѣнія . . . . .  $205^{\circ}$  -  $209^{\circ}$   
 Удѣльный вѣсъ . . .  $d_{4}^{17} = 0.8944$   
 Лучепреломленіе  $n_D = 1.46147$

Молекулярная рефракція.

Вычисляется для  $C_{10}H_{18}O$  . . . . . Найдено :  
                                   47.16           47.38

для  $C_{10}H_{20}O$  . . . . . Найдено :  
                                   47.54           48.00.

Вращеніе плоскости  $[\alpha]_D = + 22,14^{\circ}$ .

Не получивъ рѣшающихъ результатовъ при возстановленіи нашего вещества въ этиловомъ спиртѣ, мы пробовали повторить опытъ возстановленія въ амиловомъ спиртѣ. При этомъ на 15 граммъ вещества

пошло въ реакцію 8 граммъ Na. Свойства полученнаго продукта таковы :

Точка кипѣнія . . . . .  $205^{\circ}$  -  $208^{\circ}$   
 Удѣльный вѣсъ  $d_{4}^{17} = 0.8947$   
 Лучепреломленіе  $n_D = 1.46128$

Молекулярная рефракція.

Вычисляется для  $C_{10}H_{18}O$  . . . . .  $= 47.16$ ;  $C_{10}H_{20}O = 47.54$ .  
 Найдено: 46.24           47.86.

Вращеніе плоскости  $[\alpha]_D = + 23.22^{\circ}$

Изъ этихъ данныхъ видно, что и послѣ такой обработки вещество мало измѣнилось; иными словами спиртъ этотъ не возстановляется далѣе. Если воспользоваться соображеніями Землера объ отношеніи терпенныхъ соединеній различнаго строенія къ реакціи возстановленія, то слѣдуетъ заключать, что спиртъ нашъ имѣлъ двойную связь въ кольцѣ, такъ какъ далѣе не возстановляется. Измѣненіе оптическихъ свойствъ его зависитъ вѣроятно отъ вліянія щелочи.

Не располагая въ данную минуту достаточнымъ количествомъ этого продукта, мы предполагаемъ еще вернуться къ его изслѣдованію. На основаніи же полученныхъ данныхъ нельзя пока высказаться вполне опредѣленно о натурѣ этого вещества, но во всякомъ случаѣ спиртовое вещество изъ хлорюра и бромюра не вполне одинаково. Такъ точка кипѣнія, удѣльный вѣсъ, лучепреломленіе у продукта изъ бромюра выше, чѣмъ у продукта изъ хлорюра, тогда какъ вращательная способность значительно сильнѣе у продукта изъ хлористаго туйила, чѣмъ изъ бромистаго.

Мы уже видѣли, что хлорюръ, получаемый съ помощію  $PCl_5$  и получаемый съ помощію  $HCl$  не оди-

наковы. Бромистый туйиль, какъ и слѣдовало ожидать, ближе подходитъ къ хлористому туйилу, приготовленному съ помощію HCl — это показываетъ одинаковое отношеніе ихъ къ спиртовому КОН. Разница между хлорюрами зависитъ, вѣроятно, отъ различнаго строенія, а именно, самое вѣроятное будетъ допустить, что хлорюръ приготовленный съ помощію  $PCl_5$ , состоитъ почти исключительно изъ легко разлагающагося на углеводородъ вторичнаго, хлорюръ же, приготовленный съ помощію HCl, а равнымъ образомъ и бромюръ, состоятъ въ большей части изъ трудно разлагающагося вторичнаго производнаго. Эти соображенія оправдываются нижеприведенными фактами.

Отношеніе хлористаго туйила ( $PCl_5$ ) къ хлористому водороду.

Не получивъ опредѣленно рѣшающихъ выводовъ о строеніи хлорюровъ и бромюровъ по нимъ самимъ и по углеводородамъ, получающимся изъ нихъ, а лишь придя къ вѣроятному выводу о присутствіи въ нихъ вторичныхъ и третичныхъ производныхъ, сохранившихъ частью ядро туйона, а съ другой стороны, придя къ выводу о присутствіи въ нихъ непредѣльныхъ галоидангидридовъ съ инымъ строеніемъ изотуйона, нужно было постараться доказать это другими реакціями, а именно, идя обратнымъ путемъ отъ углеводородовъ, т. е. различныхъ туйеновъ.

Но прежде чѣмъ это предпринять, надо было доказать 1) находится ли въ хлорюрѣ соединенія, сохранившія діагональную связь, 2) разверзается ли она отъ галоидоводородныхъ кислотъ и какіе продукты

получаются при этомъ, 3) примѣшаны ли къ нему непредѣльные хлорюры и 4) какую имѣютъ они группировку.

Предварительныя пробы къ хамелеону, съ цѣлю опредѣлить, содержатся ли въ туйиловыхъ галоидангидридахъ вещества съ непредѣльной функціей, показали, что хлорюръ, а равнымъ образомъ и бромюръ моментально обезцвѣчиваютъ растворъ хамелеона. Указываетъ ли это на непредѣльность самихъ галоидангидридовъ или зависитъ отъ присутствія непредѣльнаго углеводорода, съ опредѣленностью сказать нельзя. Для рѣшенія вышепоставленныхъ вопросовъ, хлористый туйиль ( $PCl_5$ ) обрабатывался пересыщенной соляной кислотой при  $120^\circ$  въ запаянной трубкѣ. Для обработки былъ взятъ хлорюръ со слѣдующими свойствами: точка кипѣнія при 11 мм.  $75^\circ$ — $90^\circ$ ; удѣльный вѣсъ  $d_{20} = 0.9483$ ; лучепреломленіе  $n_D = 1.41390$ ;  $MR = 51.40$ ; вращеніе плоскости  $[\alpha]_D = +5.52^\circ$ , т. е. тотъ, который содержитъ незначительное количество углеводорода. 15 граммъ этого хлористаго туйила были нагрѣты съ 75 граммами пересыщенной при  $20^\circ$  HCl въ продолженіе трехъ часовъ при  $120^\circ$ . Полученный хлорюръ промывался водою и сушился хлористымъ кальціемъ; при этомъ сырого продукта оказалось 19,0, что нѣсколько превышаетъ теоретическое количество, соответствующее формулѣ  $C_{10}H_{17}Cl + HCl = C_{10}H_{18}Cl_2$ . Это зависитъ, конечно, отъ нѣкотораго количества, примѣшаннаго углеводорода, который тоже перешелъ въ дихлоридъ. Продуктъ былъ тяжелѣе воды. Перегнанный въ разрѣженномъ пространствѣ далъ двѣ фракціи:

- 1)  $98^\circ$ — $110^\circ$  при 8 мм немного.
- 2)  $110^\circ$  при 8 мм (большая),

и небольшое количество смолopodobного остатка, содержащего хлоръ. Обѣ фракціи даютъ съ полуторахлористымъ желѣзомъ реакцію Рибана.

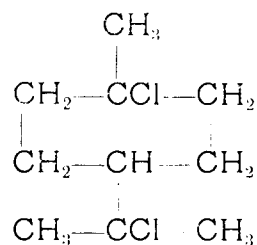
При охлажденіи, или еще лучше при зараженіи кристалликомъ двухлористоводороднаго динентена, продуктъ застываетъ въ сплошную кристаллическую массу, которая, будучи отжата отъ жидкихъ частей и перекристаллизована изъ спирта, представляла чешуйчатые кристаллы, плавящіеся при 50°. Для сравненія съ полученнымъ нами продуктомъ былъ приготовленъ завѣдомо чистый двухлористоводородный динентенъ. Для этого 30 граммъ динентена были оставлены на недѣлю съ пересыщенной соляной кислотой. Сырой продуктъ (его оказалось 44 гр.) былъ перегнанъ въ разрѣженномъ пространствѣ — кипитъ при 8 мм. 110°, нацѣло застывая въ кристаллическую массу. Послѣдняя, будучи перекристаллирована изъ спирта, образовала чешуйчатые кристаллы по внѣшнему виду не отличающіеся отъ только что описанныхъ нами кристалловъ изъ хлористаго туйила. Изъ этого видно, что кристаллическая часть продукта представляетъ ничто иное, какъ дихлоргидратъ транс-терпина. Отъ кристаллическаго дихлорида, полученнаго изъ хлористаго туйила, была отдѣлена нѣкоторая часть жидкаго дихлорида, который содержитъ, быть можетъ, хлорангидридъ цисъ-терпина, или какую-либо иную примѣсь, мѣшающую кристаллизациі.

Образованіе двухъ различныхъ дихлоридовъ могло зависѣть отъ разныхъ причинъ — или отъ того, что самъ хлористый туйиль представляетъ смѣсь двухъ хлоридовъ — третичнаго и вторичнаго съ преобладаніемъ перваго изъ нихъ, или оттого, что въ исходномъ хлорюрѣ содержащійся углеводородъ далъ жид-

кій дихлоридъ. Вѣрнѣе, разумѣется, первое предположеніе, причемъ невольно возникаетъ вопросъ, что, если, дѣйствительно, дихлоридъ образовался на счетъ хлористаго туйила, то содержитъ ли послѣдній діагональную связь, или же представляетъ соединеніе непредѣльное. Мы склонны скорѣе допустить вѣрность перваго предположенія, что въ хлористомъ туйилѣ содержится діагональная связь, такъ какъ въ условіяхъ полученія этого хлорюра не было причинъ для перехода его вполне въ соединеніе непредѣльное. Кромѣ того за такое предположеніе говоритъ и то, что въ хлористомъ туйилѣ нѣтъ замѣтныхъ количествъ дихлорида, хотя условія для его образованія изъ непредѣльнаго хлорюра, если бы онъ былъ, существовали, а въ третьихъ, за нахожденіе въ хлорюрѣ діагональной связи, говоритъ полученіе извѣстнаго количества бициклическаго туйена изъ хлорюра. За отсутствіе въ хлорюрѣ этиленной связи и за присутствіе діагональной связи говоритъ отчасти отношеніе хлорюра къ бромю и хамелеону. Если прибавлять брома къ петролейному раствору хлорюра, то наблюдается выдѣленіе галоидоводородной кислоты, что происходитъ чаще всего при бромированіи предѣльныхъ и полиметиленныхъ соединеній. Полное превращеніе хлорюра, содержащаго лишь небольшое количество углеводорода, въ дихлоридъ указываетъ на то, что и углеводородъ переходитъ въ дихлоридъ. Для уясненія причины образованія двухъ дихлоридовъ и устраненія возможныхъ сомнѣній относительно происхожденія одного изъ дихлоридовъ насчетъ углеводорода, а другого изъ хлористаго туйила, были предприняты опыты съ двумя различными фракціями хлористаго туйила, нарочито для этой цѣли разогнанными, изъ

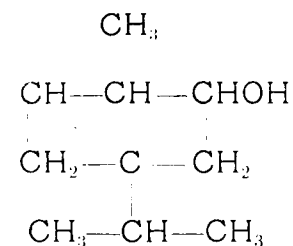
которыхъ въ высшей едва ли могли быть замѣтныя количества углеводорода. 1 фракція кипѣла при 8 мм. 72°-78°, а вторая 78°-82° при томъ же давленіи.

Объ фракціи, по 15 граммъ каждая, порознь были нагрѣты съ хлористоводородной кислотой, насыщенной при -20°, въ запаянныхъ трубкахъ до 120° въ продолженіе трехъ часовъ; при этомъ, какъ и въ предыдущемъ случаѣ образовалось изъ обѣихъ фракцій почти теоретическое количество дихлорида по 18,0. Послѣ перегонки онъ почти весь застылъ въ приемникѣ въ кристаллическую массу. Изъ нея, послѣ отдѣленія жидкаго дихлорида, перекристаллизацией твердаго изъ спирта были получены кристаллы съ описанными уже свойствами хлористоводороднаго дипентена транс-терпина. Все это говоритъ за то, что, во-первыхъ, въ хлористомъ туйилѣ необходимо допустить наличность діагональной связи, присутствующей безъ сомнѣнія и въ туйиловомъ спиртѣ и что, во-вторыхъ, эта діагональная связь при обработкѣ соляной кислотой разверзается совершенно неожиданно, съ образованіемъ хлористоводороднаго дипентена.

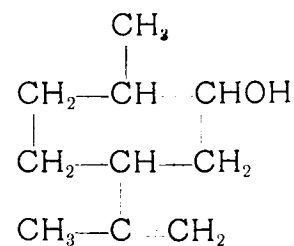


Этотъ фактъ указываетъ, что и здѣсь, какъ и при другихъ производныхъ туйиловаго ряда, разверзается діагональная связь; но съ другой стороны совершенную неожиданность представляетъ образованіе ди-

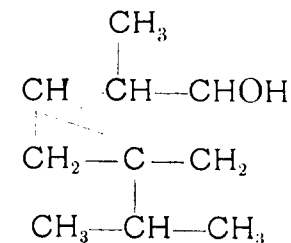
пентенныхъ производныхъ изъ туйиловаго спирта со строеніемъ общепринятымъ Земллера.



Послѣ этого оставалось выяснитъ механизмъ образованія терпиноваго производнаго при этой реакціи, считаясь съ положеніемъ, что вторичный туйиловый спиртъ подобно другимъ вторичнымъ гидроароматическимъ спиртамъ, на основаніи изслѣдованій Кондакова, долженъ былъ изомеризоваться вполнѣ или отчасти въ третичный — безъ измѣненія скелета туйиловаго, или же съ разверзаніемъ діагональной связи въ немъ, какъ при фенхиловомъ спиртѣ. Для фактическаго подтвержденія такого предположенія я попробовалъ отношеніе хлористаго туйила (HCl), а также дигидрокарвеола къ хлористоводородной кислотѣ, исходя изъ того соображенія, что, такъ какъ вторичная спиртовая группа и въ этомъ спиртѣ, и въ туйиловомъ имѣетъ положеніе тождественное, то будутъ ли изъ перваго получаться производныя терпина



дигидрокарвеоль



туйиловый спиртъ  
по Земллеру,

Если бы это подтвердилось, то рѣшался бы одинъ вопросъ, какъ бы о перемѣщеніи вторичнаго гидроксила въ третичный. Вслѣдъ затѣмъ оставался бы для выясненія другой вопросъ о причинѣ нахождения въ продуктахъ изъ хлористаго туйила другого атома хлора не при углеродѣ  $\Delta_4$ , какъ слѣдуетъ изъ формулы Землера, а при  $\Delta_8$ .

#### Обработка хлористаго туйила (HCl) хлористымъ водородомъ.

Для рѣшенія только что возбужденныхъ вопросовъ 8 грам. хлористаго туйила (HCl) обрабатывались пересыщенной соляной кислотой при  $120^\circ$  въ запаянной трубкѣ. При этомъ былъ полученъ продуктъ тяжелѣе воды, жидкій, не кристаллизующійся даже при  $-20^\circ$ ; кипитъ непостоянно — при 16 м. м.  $116^\circ$ — $130^\circ$ ; удѣльн. вѣс.  $d_{20} = 1,0762$ ; оптически не дѣятеленъ; лучепреломленіе  $n_D = 1,48602$ ; MR найдено: 55,80. Вычислено для  $C_{10}H_{18}Cl_2$ : 55,92.

Слѣдовательно, хлоропродуктъ этотъ представляетъ смѣсь веществъ, состоящихъ преимущественно изъ дихлоридовъ. Можно предположить, что находящаяся въ хлоропродуктѣ жидкая часть состоитъ частью изъ дихлорида изотуйиловаго спирта, происшедшаго отъ изомеризаціи хлористаго туйила по схемѣ изомеризаціи самого туйона въ изотуйонъ или, если находился въ немъ непредѣльный хлористый изотуйиль, то въ жидкой части находится иной какой-то продуктъ, или же наконецъ, если въ исходномъ хлорюрѣ былъ какой либо иной хлорюръ, получающійся изъ истиннаго вторичнаго хлористаго туйила разверзаніемъ въ немъ діагональной связи (строеніе Землера), то и жидкій дихлоридъ будетъ иной.

Здѣсь слѣдовательно подтверждается вышеприведенное предположеніе о различіи хлорюровъ туйиловаго спирта, приготовленныхъ съ  $PCl_5$  и HCl.

Для подтвержденія дальнѣйшихъ выводовъ предстояло испытать отношеніе дигидрокарвеола къ соляной кислотѣ.

#### Отношеніе дигидрокарвеола къ хлористому водороду.

Для полученія этого вторичнаго спирта карвонъ, имѣвшій слѣдующія свойства:

Точка кипѣнія  $224^\circ$

Удѣльный вѣсъ  $d_{20} = 0,9645$

Лучепреломленіе  $n_D = 1,49908$

Молекулярная рефракція MR = 45,67

Вращеніе плоскости поляризаціи  $[\alpha]_D = +60,27^\circ$ , былъ возстановленъ по Лейкарту<sup>1)</sup> натріемъ въ спиртовомъ растворѣ. Полученный дигидрокарвеоль имѣлъ слѣдующія свойства:

Точка кипѣнія при 14 м. м.  $110^\circ$ — $111^\circ$

Удѣльный вѣсъ  $d_{20} = 0,9290$

Лучепреломленіе  $n_D = 1,48071$ .

#### Молекулярная рефракція.

Вычисляется для  $C_{10}H_{17}OH$  <sup>1</sup> Найдено:  
47,15 46,53

Вращеніе плоскости поляризаціи  $[\alpha]_D = +29,12^\circ$ .

Кстати не могу не упомянуть о попыткѣ моей возстановить дигидрокарвеоль далѣе въ карвоментоль. Для этого я пробовалъ возстановить только что опи-

1) Ber. Ber. 44 (1887), 114; Wallach, Lieb. Ann. 275. (1893), 110.

санный спиртъ въ амиловымъ спиртѣ. Послѣ обычной обработки полученъ продуктъ со слѣдующими свойствами:

Точка кипѣнія  $110^{\circ}$ — $112^{\circ}$  при 14 м. м.

Удѣльный вѣсъ  $d_{17} = 0.9245$

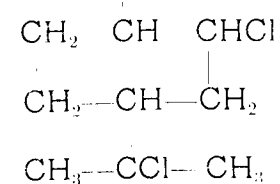
Лучепреломленіе  $n_D = 1.48023$

Вращеній плоскости поляризации  $[\alpha]_D = + 17^{\circ}37'$ .

Пользуясь случаемъ, позволимъ себѣ указать на свойства дигидрокарвеола претерпѣвать частичную изомеризацію при приготовленіи изъ него алкоголята въ условіяхъ Чугаева. Такъ мы имѣли дигидрокарвеоль съ удѣльнымъ вращеніемъ  $[\alpha]_D = + 26,10^{\circ}$ , послѣ же обработки его по Чугаеву въ продолженіе 16 часовъ металлическимъ Na въ толуоловомъ растворѣ при спокойномъ кипѣніи, мы получили дигидрокарвеоль съ удѣльнымъ вращеніемъ  $[\alpha]_D + 16,18^{\circ}$ . Это ясно указываетъ на то, что ксантогеновый методъ уже при первой фазѣ реакціи можетъ повести къ частичной изомеризаціи. Въ частности относительно полученнаго дигидрокарвеола можно заключить, что онъ или заключаетъ часть оптически недѣятельнаго дигидрокарвеола, или же, быть можетъ, заключаетъ дигидрокарвеоль съ обратнымъ знакомъ вращенія, или же наконецъ третичный (тепинеоль).

Для изученія хлоропродуктовъ дигидрокарвеола 25 граммъ послѣдняго было оставлено при обыкновенной температурѣ на 4 сутокъ съ 120 граммами пересыщенной при  $- 20^{\circ}$  соляной кислоты; при этомъ получилось 30 граммъ хлоропродукта, тяжелѣе воды съ запахомъ дигидрокарвеола. Точка кипѣнія при 16 м. м.  $116^{\circ}$ — $132^{\circ}$ . Вслѣдствіе содержанія въ хлоропродуктѣ дигидрокарвеола онъ былъ нагрѣтъ съ пере-

сыщенной соляной кислотой въ запаянной трубкѣ до  $120^{\circ}$  въ продолженіе 5 часовъ. Полученный продуктъ послѣ очищенія отъ свободной соляной кислоты былъ перегнанъ въ разрѣженномъ пространствѣ — кипитъ при 11 м. м.  $114^{\circ}$ — $118^{\circ}$ , застывая въ приемникѣ въ кристаллическую массу. По отдѣленіи отъ нея жидкой части, кристаллическая часть была перекристаллизована изъ спирта, причемъ получены кристаллы съ точкой плавленія  $50^{\circ}$ . По точкѣ плавленія и по формѣ пластинчатой кристаллы ничѣмъ не отличались отъ двухлористоводороднаго дипентена, полученнаго нами при обработкѣ хлористаго туйила соляной кислотой. Здѣсь, стало быть, получился двухлористоводородный дипентенъ вмѣсто ожидаемаго продукта со строеніемъ:

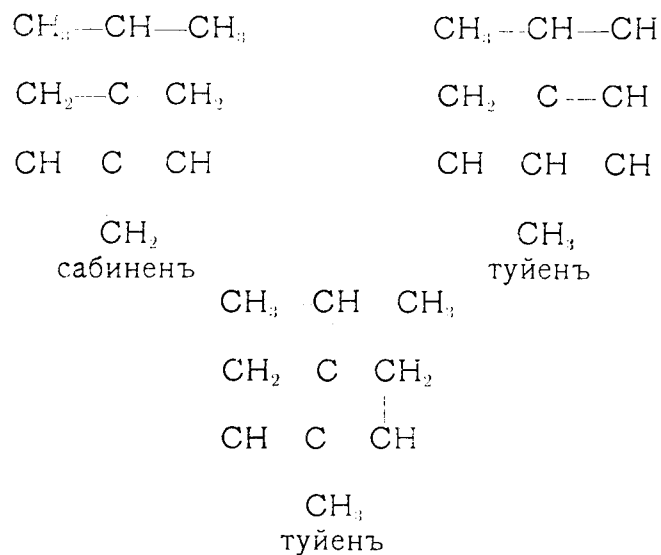


Получивъ разъясненіе на четыре вышепоставленныхъ нами вопроса, намъ еще предстояло рѣшить, какъ относится къ галоидоводороднымъ кислотамъ примѣшанный къ хлорюру углеводородъ, какіе хлоропродукты изъ него получаютъ и каково отношеніе къ галоидоводороднымъ кислотамъ опредѣленнаго строенія туйеновъ.

Углеводороды туйиловаго ряда и ихъ отношеніе къ галоидоводородамъ.

Какъ уже было сказано, полученные нами изъ хлорюровъ и бромюровъ углеводороды различныхъ

фракцій по свойствамъ физическимъ занимають промежуточное положеніе между туйенами разныхъ происхожденій. Такъ низкокипящая фракція нашего углеводорода подходитъ близко по своему удѣльному вѣсу, и лучепреломленію къ туйену Чугаева <sup>1)</sup> и къ сабинену Землера <sup>2)</sup>. Высококипящая фракція по тѣмъ же физическимъ свойствамъ ближе стоитъ къ танacetену Землера <sup>3)</sup> и туйену и изотуйену Валлаха <sup>4)</sup>. Поэтому и высказано было предположеніе, что нашъ углеводородъ главнымъ образомъ состоитъ изъ смѣси, по крайней мѣрѣ, двухъ различныхъ углеводородовъ — одного бициклическаго съ одной двойной и съ одной діагональной связью (сабиненъ Землера, туйенъ Чугаева)



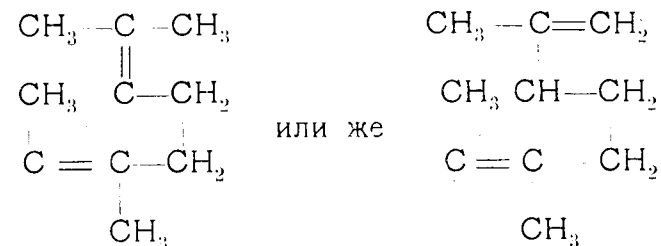
1) Ber. Ber. 33, (1900), 277 и 2454.

2) Ber. Ber. 33, (1900), 1467.

3) Ber. Ber. 25, (1892), 3345.

4) Lieb. Ann. 272 (1893), 111; 286, (1895), 107.

и другого моноциклическаго углеводорода съ двумя двойными связями (танacetенъ Землера <sup>1)</sup>, туйенъ Валлаха <sup>2)</sup> или изотуйенъ его-же <sup>3)</sup>.



Эти выводы о строеніи углеводорода нашего, а равнымъ образомъ туйеновъ Чугаева, Землера и Валлаха нуждались въ дальнѣйшемъ подтвержденіи. Нашей первою цѣлью было испытать отношеніе нашего углеводорода къ галоидоводороднымъ кислотамъ, затѣмъ сравнить полученные продукты съ продуктами, образующимися при этой же реакціи изъ туйеновъ Землера, Валлаха и изотуйена Валлаха съ одной стороны и туйена Чугаева, и сабинена Землера съ другой.

Отношеніе нашего туйена къ хлористому водороду.

Для пробныхъ опытовъ пускался въ реакцію съ соляной кислотой низкокипящій углеводородъ съ слѣд. свойствами:

Точка кипѣнія 160° — 175° (а.)

Удѣльный вѣсъ  $d_{20} = 0,8375$

Лучепреломленіе  $n_D = 1,46425$

Молекулярная рефракція.

Вычисляется для  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  <sup>1</sup> 43,52 Найдено:  
<sup>2</sup> 45,24 44,80.

1) Ber. Ber. 25, (1892), 3345; 30, (1897), 443.

2) Lieb. Ann. 272, (1893), 101.

3) Ber. Ber. 35, (1902), 2048.

Къ 8 граммамъ этого углеводорода было прибавлено пятерное по объему количество пересыщенной соляной кислоты. Смѣсь оставлялась при комнатной температурѣ въ продолженіе трехъ сутокъ. Продуктъ реакціи, промытый и высушенный, подвергался перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ. Онъ кипѣлъ при давленіи 8 мм.  $88^{\circ}$ — $110^{\circ}$  и въ приемникѣ застылъ въ кристаллическую массу. Послѣ отсасыванія жидкой части отъ кристаллической, эта послѣдняя перекристаллизовывалась изъ спирта, причемъ получены чешуйчатые кристаллы съ перламутровымъ блескомъ. Плавятся кристаллы, очищенные перекристаллизаціей, при  $50^{\circ}$ ; точка плавленія и форма кристалловъ, какъ видно, вполнѣ совпадаетъ со свойствами хлористоводороднаго дипентена (трансъ — терпина). Нашъ дихлоридъ, подобно хлористоводородному дипентену — тѣло оптически недѣятельное. Онъ даетъ въ уксуснокисломъ растворѣ съ полуторахлористымъ желѣзомъ реакцію Рибана.

Опредѣленіе въ немъ хлора дало :

0,5721 вещества дали 0,7667 AgCl

Найдено:            Вычислено для  $C_{10}H_{18}Cl_2$ :

33,12%                            33,97%.

Итакъ, всѣ свойства нашего твердаго дихлорида указываютъ, что онъ представляетъ хлористоводородный дипентенъ. Жидкая часть дихлорида при замораживаніи выдѣляетъ лишь незначительное количество кристалловъ, послѣ отдѣленія которыхъ она остается жидкою даже при охлажденіи  $20^{\circ}$ .

И з с л ѣ д о в а н і е ж и д к о й ч а с т и .

Незастывающій хлорюръ составлялъ приблизительно  $\frac{1}{3}$  часть всего количества дихлорида. Жидкій

дихлоридъ былъ обработанъ по Флавицкому<sup>1)</sup> и Байеру<sup>2)</sup> спиртоводнымъ растворомъ для переведенія его въ терпингидратъ. Спустя полгода продуктъ реакціи былъ нейтрализованъ окисью магнія, разбавленъ водою и нагрѣтъ до кипѣнія для растворенія терпингидрата. Затѣмъ были отдѣлены невошедшій въ реакцію хлоро-продуктъ и окись магнія, растворъ же послѣ отгонки части воды и вмѣстѣ съ нею растворившагося дихлорида, былъ поставленъ для выдѣленія кристалловъ терпингидрата. Выкристаллизовались сначала окрашенные, плохо образованные кристаллы, они были очищены отъ примѣси жидкой части, промываніемъ ихъ эфиромъ. Послѣ этого кристаллы; были перекристаллизованы изъ уксуснаго эфира, причемъ получены сильно блестящія, прекрасно образованныя призмы съ точкой плавленія  $102^{\circ}$ — $103^{\circ}$ , т. е. представляющія терпинъ Байера<sup>3)</sup>. Въ терпинъ перешло сравнительно лишь незначительное количество жидкаго дихлорида, вѣрнѣе остатокъ твердаго дихлорида, большая же часть осталась неизмѣнною. Оставшійся дихлоридъ былъ перегнанъ въ разрѣженномъ пространствѣ — кипитъ при 11 мм.  $112^{\circ}$ — $125^{\circ}$ .

О т н о ш е н і е н а ш е г о т у й е н а к ъ б р о м и с т о м у в о д о р о д у .

Для этихъ опытовъ былъ взятъ углеводородъ, полученный изъ хлористаго туйила ( $PCl_5$ ).

1) Berl. Ber. 12, (1880) 2356.

2) Bericht. 26, (1893) 2866.

3) Ber. Ber. 26, (1893) 2866.

Фракціи	I	II
Точка кипѣнія . . .	152° 170° с. <sup>1)</sup>	170°—180° d.
Удѣльный вѣсъ $d_{20}$ .	= 0,8297	0,8425
Лучепреломленіе $n_D$ .	= 1,45509	1,47087
Молек. рефр.; найдено	44,48	45,10
Вращен. плоскости поляр. $[\alpha]_D$ . . .	3,45°	—2,7°

Объ фракціи порознь были прибавлены къ пересыщенной бромистоводородной кислотѣ, при этомъ объ онѣ окрасились въ красный цвѣтъ: окраска первой фракціи появилась нѣсколько позже, что до нѣкоторой степени характеризуетъ интенсивность реакціи различныхъ углеводовъ.

Послѣ нѣсколькихъ дней стоянія при комнатной температурѣ продуктъ реакціи извлеченный эфиромъ и высушенный хлористымъ кальціемъ подвергался перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ, при этомъ дестиллятъ при охлажденіи выдѣлилъ небольшое <sup>2)</sup> количество кристалловъ. Послѣдніе, будучи перекристаллизованы изъ петролейнаго эфира, плавятся 58—59°, т. е. представляютъ ничто иное, какъ дубромистоводородный дипентенъ. Правда, точка плавленія trans дибромида нѣсколько выше — 64°, а cis дибромида ниже (38—40°), но нашъ дибромидъ представляетъ, повидимому, смѣсь двухъ дибромидовъ съ преобладаніемъ перваго. Это предположеніе кромѣ т. пл. отчасти подтверждается тѣмъ, что при пере-

1) При перегонкѣ первой фракціи лишь незначительная часть ея перегналась при 152°.

2) Незначительный выходъ твердаго дибромида зависѣлъ, вѣроятно, отъ того, что въ нашемъ углеводородѣ было лишь небольшое количество низкокипящей части.

кристаллизаціи дибромида нами были наблюдаемы двѣ различныхъ формы кристалловъ, которые механически отдѣлить другъ отъ друга не удалось; не удалось также раздѣлить на основаніи различной растворимости ихъ, такъ какъ объ формы кристалловъ одинаково хорошо растворялись въ различныхъ растворителяхъ.

Такой же дибромидъ былъ полученъ послѣ насъ Чугаевымъ изъ его туйена, кипящаго 151°—152°.

Выходъ въ одномъ случаѣ у него, при обработкѣ бромистоводородной уксусной кислотой въ продолженіе 5—6 часовъ, былъ не болѣе 15%; въ другомъ, при болѣе рациональной обработкѣ (реакція велась 15 часовъ), получено 25% теоретическаго выхода. Судя по точкѣ плавленія, Чугаевъ заключаетъ, что это вещество есть дибромгидратъ дипентена. Это предположеніе частью оправдывается тѣмъ, что при разложеніи хинолиномъ, авторомъ полученъ углеводородъ, кипящій 177°—179°, съ запахомъ лимонена. Ни этого углеводорода, ни жидкаго бромпродукта авторъ глубже не изслѣдовалъ, равнымъ образомъ онъ не далъ удовлетворительнаго объясненія образованію этихъ продуктовъ.

Отдѣленная отъ кристалловъ жидкость, составляющая значительное количество дибромида, содержащая еще въ растворѣ кристаллы, была подвергнута обработкѣ по Флавицкому для переведенія въ терпинъ. Кристаллы терпина, выдѣленные методомъ, описаннымъ при изслѣдованіи жидкаго хлорюра, плавятся 102—103° и не отличаются по внѣшнему виду отъ терпина изъ дихлорида.

И тутъ также, какъ и при обработкѣ дихлорида лишь незначительная часть дибромида перешла въ терпинъ съ т. пл. 102—103°. Не вошедшій въ реакцію

съ водой бромпродуктъ былъ отдѣленъ и перегнанъ въ разрѣженномъ пространствѣ, кипитъ при 11 м. м.  $70^{\circ}$ — $139^{\circ}$ , причемъ большая часть перешла при  $134^{\circ}$ — $135^{\circ}$  и подъ конецъ перегонялся уже окрашенный продуктъ.

Весь перегонъ былъ обработанъ спиртовымъ ѣдкимъ кали въ запаянной трубкѣ при  $120^{\circ}$  въ продолженіе четырехъ часовъ. Продуктъ разложенія не содержалъ и слѣдовъ галоида. Онъ былъ перегнанъ надъ натріемъ. Полученный углеводородъ имѣлъ запахъ высококипящей фракціи нашего туйена изъ хлористаго туйила ( $\text{PCl}_5$ ).

Свойства его таковы:

Точка кипѣнія  $178^{\circ}$ — $185^{\circ}$

Удѣльный вѣсъ  $d_{4}^{18}$  0,8449

Лучепреломленіе  $n_D$  1,48074

Молекулярная рефракція для  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$   $^2$  45,24

Найдено: 45,78

Вращеніе плоскости поляризаціи  $[\alpha]_D$  — 0,38 $^{\circ}$ .

Итакъ, изъ углеводорода, полученнаго изъ хлористаго ( $\text{PCl}_5$ ) туйила при обработкѣ галоидоводородными кислотами получаютъ хлорюры и бромюры — твердый и жидкій. Твердые представляютъ хлор-(бром)ангидридъ транс-терпина. При обработкѣ жидкаго хлорюра и бромюра по Флавицкому лишь незначительная часть его переходитъ въ терпинъ съ т. плавленія  $102^{\circ}$  на счетъ конечно примѣси, остающагося твердаго дибромида (дихлорида); большая же часть остается неизмѣненною и при разложеніи спиртовымъ КОН даетъ высококипящій углеводородъ  $178^{\circ}$ — $185^{\circ}$ . Изъ этого можно съ извѣстною вѣроят-

ностью сдѣлать выводъ, что галоидангидридъ транс-терпина образуется исключительно изъ низкокипящей, собственно туйенной части углеводорода.

Получивъ эти, на нашъ взглядъ весьма цѣнные данныя, мы, для провѣрки нашихъ соображеній, предприняли рядъ аналогичныхъ опытовъ съ танацетеномъ Землера, туйеномъ или изотуйеномъ Валлаха, туйеномъ Чугаева и сабиненомъ Землера. Это было особенно важно, такъ какъ изученныя нами отношенія нашего углеводорода къ галоидоводороднымъ кислотамъ, приведшія къ терпиновымъ производнымъ, дали поводъ сомнѣваться въ правильности формулы строения туйона Землера <sup>1)</sup>. Поэтому указанные опыты съ перечисленными углеводородами должны были пролить еще больше свѣта на этотъ вопросъ.

#### Туйень Чугаева.

Кромѣ изотуйена различнаго происхожденія (танацетень, туйень) извѣстенъ въ литературѣ еще туйень, о которомъ уже упоминалось выше — это туйень, полученный при разложеніи метилксантогеноваго эфира туйиловаго спирта Чугаевымъ <sup>1)</sup>. Этотъ методъ по своему принципу не новъ, такъ какъ разные эфиры ксантогеновой кислоты и жирныхъ (Саломонъ <sup>2)</sup>), и ароматическихъ Шефферъ <sup>3)</sup>) и гидроароматическихъ спиртовъ извѣстны давно. Методъ ихъ полученія, химическія свойства ихъ, а въ особенности отношеніе ихъ къ высокой температурѣ были изучены различными изслѣдователями. Такъ напри- м. ксантогеновыя

1) Ber. Ber. 33, (1900), 3118.

2) Journ. f. prakt. chem. (218), 120.

3) Lieb. Ann. 152 (1869), 279.

кислоты двухъ гидроароматическихъ спиртовъ, ментола и борнеола, были получены и изслѣдованы Галлеромъ<sup>1)</sup>, Бамбергеромъ и Лотцеромъ<sup>2)</sup>, а метиловые эфиры ихъ по методу, также давно разработанному Саломономъ<sup>2)</sup> и многими другими<sup>4)</sup>, получены Чугаевымъ<sup>3)</sup>. Свойства метилксантогеновыхъ эфировъ первичныхъ спиртовъ были изучены прекрасно, а относительно эфировъ вторичныхъ и третичныхъ спиртовъ былъ пробѣлъ, который и пополненъ изслѣдованіями Чугаева. Прочность эфировъ, особенно многоосновныхъ кислотъ, убывающая, какъ извѣстно, отъ первичныхъ къ третичнымъ спиртамъ, оказалась и у ксантогеновыхъ эфировъ не стоящей въ исключительномъ положеніи. — Какъ первые разлагаются на непредѣльные углеводороды, такъ точно и вторые.

Вотъ этимъ то, давно извѣстнымъ, какъ сказано, по принципу методомъ и былъ полученъ Чугаевымъ туйень, о которомъ идетъ рѣчь. Методъ этотъ состоитъ изъ двухъ фазъ: 1) приготовленіе метилксантогеновыхъ эфировъ гидроароматическихъ спиртовъ, 2) разложеніе ихъ простымъ нагрѣваніемъ на углеводородъ и другіе продукты распада. Если методъ этотъ по принципу и старъ, то во всякомъ случаѣ въ заслугу Чугаеву надо поставить то, что онъ примѣнилъ эту реакцію для приготовленія непредѣльныхъ гидроароматическихъ углеводородовъ довольно удачно.

Туйиловый спиртъ, взятый нами для приготовления метилксантогеноваго эфира, имѣлъ слѣдующія свойства;

1) Contribution d'étude du camphre et d'un certain nombre de ses dérivés. 1879. Nancy, стр. 31.

2) Ber. Ber. 23. (1890), 213.

3) Ber. Ber. 32, (1889), 3332; 33, (1900), 3118.

4) Beilstein.

Точка кипѣнія 98,5° - 101° при 12 м. м.

Удѣльный вѣсъ  $d_{20}^{20}$  0,9236

Лучепреломленіе  $n_D^{20}$  1,46405

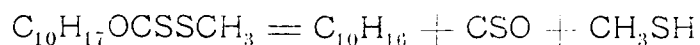
Молекулярная рефракція.

Для  $C_{10}H_{18}O$  вычисляется 45,45. Найдено 46,01.

Вращеніе плоскости поляризаціи  $[\alpha]_D^{20}$   $+-60,59^\circ$ .

Первую фазу реакціи, согласно указаніямъ Чугаева, мы провели такъ: 100 граммъ туйиловаго спирта съ указанными свойствами были растворены въ 70 граммахъ сухого толуола и нагрѣты на песчаной банѣ до кипѣнія въ колбѣ, соединенной съ обратнымъ холодильникомъ; въ это время вносили небольшими кусочками 24 грамма металлическаго натрія.

По окончаніи реакціи, полученный алкогольъ, неизвѣстно какому спирту отвѣчающій, кипятили еще 15 часовъ, причемъ осталось лишь небольшое количество невошедшаго въ реакцію натрія. Затѣмъ, по охлажденіи толуоловаго раствора алкогольа, къ нему прибавлялось 3 объема эфира (über Na destiliert) и смѣсь обрабатывалась мало по малу 90 граммами сѣроуглерода. Разогрѣваніе при образованіи туйилксантогеноваго натрія предупреждалось охлажденіемъ ледяной водой. Затѣмъ непосредственно къ полученному соединенію прибавляли 130 граммъ свѣже-перегнаннаго іодистаго метила, съ точкой кипѣнія 44°, для переведенія въ соотвѣтствующій метиловый эфиръ. Реакція эта заканчивалась нагрѣваніемъ на водяной банѣ въ продолженіе четырехъ часовъ. Отъ полученнаго такимъ образомъ метилксантогеноваго эфира были отогнаны въ разрѣженномъ пространствѣ растворители эфиръ и толуоль, а самъ ксантогенатъ, не подвергнутый очищенію, былъ разложенъ. Разложеніе совершается по схемѣ:



отличающейся от схемы разложения ксантогеновых эфировъ водой,



только тѣмъ, что въ отсутствіи воды получается вмѣсто спирта углеводородъ.

Начинается разложение при 170°, но температура, постепенно повышаясь, подъ конецъ доходитъ до 250°, причемъ въ остаткѣ остается еще небольшое количество густого масла. Въ приемникъ кромѣ углеводорода переходятъ другіе продукты разложения, меркantanъ и др.; для освобожденія отъ нихъ продуктъ первой перегонки промывался амміакомъ и перегонялся съ водянымъ паромъ. Затѣмъ, для окончательной очистки, углеводородъ былъ многократно перегнанъ надъ металлическимъ натріемъ, пока туйенъ не приобрѣлъ запаха углеводорода, напоминающаго алленные углеводороды. Сырой продуктъ кипѣлъ весьма непостоянно — отъ 149°—169°, оставляя иногда кромѣ того еще густой, трудно перегоняющийся остатокъ. Послѣ многократной перегонки надъ натріемъ, были получены три слѣдующихъ фракціи:

	a	b	c
Т. кипѣнія . . .	149°—151,5° (70%—80%)	151,5°—156° (15%—10%)	156°—169° (10%)
Уд. вѣсъ $d_{4}^{19}$ . . .	0,8245	0,8249	0,8250
Лучепрел. $n_D$ . . .	1,44889	1,44999	1,45189
М. R . . . . .	44,28	44,28	44,45
Вращеніе $\alpha_D$ . . .	+29°38'	+16°58'	+3°21'
			(50 м. м.)
Уд. вращ. $[a]_D$ . . .	+35,56°	+20,40°	+4,3°

Первая фракція (а) была разбита послѣдующей фракціонировкой на двѣ слѣдующія:

	I	II
Т. кип. . . . .	147°—150,5°	150°—151,5°
Уд. вѣсъ $d_{4}^{18}$ . . . .	0,8258	0,8260
Лучепрел. $n_D$ . . . .	1,44929	1,45001
М. R . . . . .	44,22	44,20
Вращеніе $\alpha_D$ . . . . .	+40°10'	+35°15'
Удѣльн. вращ. $[a]_D$ . . .	+48,82°	+40,15°

Изъ фракціи b было получено новыхъ двѣ фракціи:

	I	II
Точка кипѣнія . . . .	151,5°—152,5°	152,5°—156°
Удѣльный вѣсъ $d_{4}^{14}$ . . .	0,8279	0,8286
Лучепреломленіе $n_D$ . . .	1,44999	1,44909
М. R . . . . .	44,14	44,05
Вращеніе $\alpha_D$ . . . . .	+23°22'	+9°58'
Удѣльн. вращен. $[a]_D$ . . .	+28,12°	+12,1°

Послѣдняя фракція С при дальнѣйшей перегонкѣ почти совсѣмъ не измѣняется.

Кипитъ	156°—168°
Удѣльн. вѣсъ $d_{4}^{17}$	0,8286
Лучепреломленіе $n_D$	1,45259
М. R	44,32
Вращеніе $\alpha_D$	+2°56'
Удѣльн. вращеніе $[a]_D$	+3,33°

Для иллюстраціи приведемъ свойства туйена Чугаева, а также свойства туйиловаго спирта, служившаго ему для приготовления этого углеводорода:

Туйиловый спиртъ <sup>1)</sup>	
Точка кипѣнія —	
Удѣльный вѣсъ $d_{20}$ =	0.9210
Лучепреломленіе $n_D$ =	1.46350

1) Ber. Ber. 33 (1900), 1461.

Молекулярная рефракція 46.10

Удѣльное вращеніе  $[\alpha]_D = +69,40''$ .

Туйенъ<sup>1)</sup>, полученный ксантогеновымъ методомъ:

Точка кипѣнія 151<sup>0</sup>—152<sup>0</sup>

Удѣльный вѣсъ  $d_{4}^{18} = 0.8275$

Лучепреломленіе  $n_D = 1.45042$

Молекулярная рефракція 44.21.

Удѣльное вращеніе  $[\alpha]_D = -4,23''$ .

Изъ сопоставленія этихъ данныхъ видно, что между туйиловымъ спиртомъ нашимъ и Чугаева нѣтъ разницы, тогда какъ между туйеномъ, полученнымъ нами ксантогеновымъ методомъ и туйеномъ Чугаева — разница большая по температурѣ кипѣнія, по вращенію плоскости поляризаціи и по удѣльному вѣсу. Мы разберемъ сначала первое свойство. Причину разницы въ температурѣ кипѣнія мы можемъ объяснить только тѣмъ, что Чугаевъ, вѣроятно, приводитъ точку кипѣнія лишь средней — самой большой фракціи, выдѣленной имъ фракціонировкой изъ низко и высококипящихъ фракцій, отбросивъ совсѣмъ первыя и послѣднія.

Низкокипящая фракція нашего туйена имѣетъ меньшій удѣльный вѣсъ и большее вращеніе, чѣмъ у Чугаева. Относительно высококипящей фракціи нашего туйена слѣдуетъ замѣтить, что она, вѣроятно, содержитъ изотуйенъ Валлаха (танацетень Землера). Это слѣдуетъ изъ того, что эта фракція по высшей точкѣ кипѣнія (до 168<sup>0</sup>), большому удѣльному вѣсу и малому вращенію ( $+3^033$ ) приближается какъ разъ къ изотуйену. Что касается второго свойства рѣзкой разницы въ оптическихъ свойствахъ нашего туйена отъ Чугаевскаго, то трудно сказать отъ чего

1) Ber. Ber. 33 (1900), 3118.

это зависитъ. Вѣроятнѣе всего отъ разности температуры разложенія ксантогенатовъ, или отъ измѣненія туйиловаго спирта при переведеніи его въ алкогольтъ, или отъ другихъ неизвѣстныхъ причинъ. Если допустить, что у насъ происходило перегрѣваніе, то на основаніи опыта того же Чугаева трудно предположить, что бы слѣдствіемъ перегрѣванія явилась бы изомеризація, такъ какъ извѣстно, что Чугаевъ при нагрѣваніи туйена до 250<sup>0</sup> не получилъ изомеризованнаго продукта, хотя съ другой стороны Чугаевъ при приготовленіи туйена получилъ изъ ксантогената, разлагающагося подъ конецъ реакціи, углеводородъ съ точкой кипѣнія 151<sup>0</sup>—152,5<sup>0</sup> и съ вращеніемъ плоскости поляризаціи  $+21''$ , т. е. что этотъ туйенъ получается какъ бы отъ трудно разлагающагося ксантогената а, быть можетъ, онъ же получается вслѣдствіе перегрѣванія ксантогената. Въ такомъ случаѣ къ отрицательнымъ сторонамъ ксантогеноваго метода относится и то обстоятельство, что при немъ неизбежно перегрѣваніе, а это можетъ повести и дѣйствительно ведетъ къ глубокимъ физическимъ и химическимъ измѣненіямъ. Избѣжать перегрѣванія трудно, такъ какъ, если не повышать температуру при разложеніи ксантогената, то значительное количество его остается не разложившимся.

На основаніи нашего опыта съ дигидрокарвеоломъ можно было допустить, что и самъ туйиловый ксантогенатъ состоитъ изъ смѣси метиловаго эфира туйилксантогеновой и изотуйилксантогеновой кислотъ, но опыты, произведенные нами для провѣрки этого предположенія, не подтвердили нашихъ ожиданій. Туйиловый спиртъ, переведенный въ алкогольтъ въ условіяхъ Чугаева, послѣ разложенія его обратно въ спиртъ, свойствъ своихъ не измѣнилъ.

Изложивъ фактическія данныя, трудно не согласиться съ мнѣніемъ Кондакова, высказаннымъ имъ о ксантогеновымъ методѣ Чугаева, что этотъ методъ вовсе не представляется такимъ идеальнымъ, какъ это заявляетъ авторъ его; при немъ также, какъ и при другихъ, по принципу съ нимъ одинаковыхъ, не исключается возможность изомеризаціи. Это особенно рѣзко видно на ментенѣ и туйенѣ, неоднородность которыхъ не подлежитъ никакому сомнѣнію. Слѣдовательно теперь послѣ нашихъ изслѣдованій очевидно, что туйенъ Чугаева неоднороденъ и состоитъ по меньшей мѣрѣ изъ двухъ или болѣе химическихъ изомеровъ. Это положеніе подтверждается изученіемъ и продуктовъ присоединенія къ нему галоидоводородныхъ кислотъ, и продуктовъ окисленія его, какъ это сейчасъ увидимъ <sup>1)</sup>.

Отношеніе туйена изъ ксантогената къ хлористому водороду.

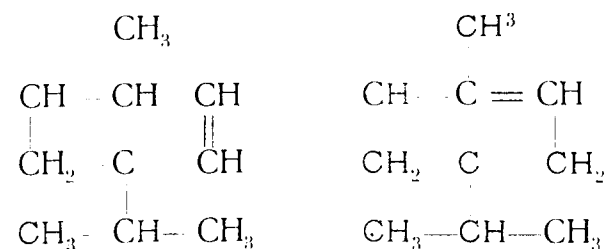
Для осуществленія вышеставленной цѣли, доказать неоднородность туйена, мы обработали 10 граммъ туйена - фракціи α, пятернымъ объемомъ соляной кислоты, насыщенной при — 20°, сначала при охлажденіи, а потомъ въ продолженіе 24-хъ часовъ при комнатной температурѣ, причемъ на поверхности смѣси образовалась кора. Она была отдѣлена отъ остальной части, промыта водою, растворена въ петролейномъ эфирѣ,

1) Относительно способности туйена давать соединеніе съ уксусной кислотой въ присутствіи хлористаго цинка, слѣдуетъ замѣтить, что хотя при соответствующей обработкѣ α и β фракцій туйена и наступаетъ образованіе упомянутыхъ съ соединеній (эфира), но трудно.

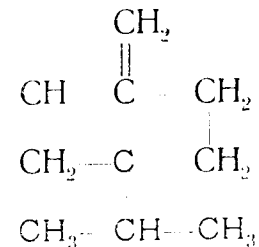
Въ сравнительно недавнее время наше положеніе о неоднородности туйена удостоилось признанія со стороны Чугаева; авторъ говоритъ, что низкокипящая часть представляетъ α-туйенъ, тогда какъ трудно разлагаемый ксантогенатъ даетъ β-туйенъ.

высушена надъ хлористымъ кальціемъ и подвергнута перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ. Кипитъ при 10 м.м. 118° - 120°, застывая почти нацѣло въ приемникѣ въ кристаллическую массу. Послѣдняя была отжата на пластинкахъ отъ слѣдовъ жидкой части и перекристаллизована изъ спирта. Точка плавленія кристалловъ 50°, форма ихъ блестящія пластинки; это указываетъ на то, что и тутъ образовался хлорангидридъ транс-терпина, какъ изъ нашего углеводорода, полученнаго разложеніемъ хлористаго туйила (PCl<sub>5</sub>). Оставшаяся нѣкоторая часть жидкаго хлорюра, повидимому, соответствуетъ жидкому дихлориду выше упомянутаго туйена изъ хлорюра т. е. туйену и изотуйену Валлаха, описанному ниже.

Если туйенъ изъ ксантогената химически неоднороденъ, вопреки допущенію Чугаева, то онъ представляетъ скорѣе всего смѣсь двухъ слѣдующихъ изомеровъ:



и даже, быть можетъ, трехъ изомеровъ, изъ которыхъ одинъ можетъ имѣть псевдостроеніе:



Изъ углеводовъ съ такимъ строеніемъ одинъ извѣстенъ и представляетъ собою ничто иное, какъ сабиненъ или псевдотуйенъ и притомъ не караннаго типа. Для сравненія съ полученнымъ изъ туйена ксантогеноваго хлоропродуктомъ, былъ приготовленъ нами продуктъ присоединенія хлористаго водорода къ сабинену.

Отношеніе сабинена къ соляной кислотѣ

Сабиненъ былъ полученъ фракціонированной перегонкой изъ масла казачьяго можжевельника (*Juniperus Sabina*) Ol. *Sabinae*. Для первыхъ опытовъ мы пользовались нѣкоторымъ количествомъ сабинена, предоставленнаго въ наше распоряженіе г. Шиндельмейзеромъ, за что высказываемъ ему нашу благодарность. Свойства сабинена:

Точка кипѣнія  $164^{\circ}$ – $166^{\circ}$

Удѣльный вѣсъ  $d_{20} = 0.842$

Лучепреломленіе  $n_D = 1.46602$

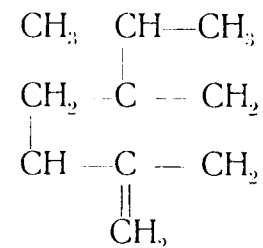
Удѣльное вращ.  $[\alpha]_D = +61,48^{\circ}$ .

Онъ, подобно туйену, тоже соединяется съ уксусной кислотой въ присутствіи хлористаго цинка.<sup>1)</sup>

При обработкѣ крѣпкой соляной кислотой, въ подобныхъ предыдущему условіяхъ, получается хлоропродуктъ, кипящій при  $8^{\circ}$  мм.  $90^{\circ}$ – $110^{\circ}$ . Онъ при охлажденіи застываетъ въ кристаллическую массу, пропитанную жидкостью. Послѣдняя была отдѣлена отжиманіемъ на пластинкахъ, а кристаллическая перекристаллизована изъ спирта. Полученные чешуйчатые кристаллы плавилась при  $49^{\circ}$ , но послѣ перекристаллизаціи точка плавленія повысилась до  $50^{\circ}$ .

1) Опредѣленіе продуктовъ этой реакціи составляетъ спеціальную задачу.

Кристаллы давали реакцію Рибана. Изъ этого видно, что сабиненъ, подобно туйену, даетъ кристаллическій хлорангидридъ транс-терпина. А изъ этого положенія, какъ слѣдствіе, вытекаетъ другое что формула строения сабинена, предложенная Земмлеромъ<sup>1)</sup>



мало вѣроятна, такъ какъ не разъясняетъ просто установленнаго нами перехода сабинена въ терпиновыя производныя. Выяснивъ отношеніе бициклическихъ туйеновъ къ галоидоводороднымъ кислотамъ, намъ необходимо обратиться къ изученію моноциклическихъ туйеновъ къ той же реакціи. Къ такимъ углеводородомъ относятся туйенъ Валлаха и танацетенъ Земллера, т. е. изотуйенъ.

Туйенъ Валлаха.

Земмлеръ<sup>2)</sup>, равнымъ образомъ и Валлахъ<sup>3)</sup> готовили, какъ извѣстно, танацетенъ или туйенъ разложеніемъ хлористоводородной соли или танацетиламина, или туйиламина. Аминъ же приготовлялся или восстановленіемъ танацетоксима, или же нагрѣваніемъ туйона съ муравьинокислымъ аммоніемъ (Лейкартъ<sup>4)</sup>).

1) Ber. Ber. 33 (1900), 1466.

2) Ber. Ber. 25, 1892, 3346.

3) Lieb. Ann. 286, (1896), 94.

4) Ber. Ber. 20 (1887), 325.

Мы для приготовления изотуйена воспользовались способом Leucart'a. Исходный туйонъ, служившій для получения туйиламина, имѣлъ слѣдующія свойства:

Точка кипѣнія при 10 мм.  $78^{\circ}$ — $80^{\circ}$   
Удѣльный вѣсъ при  $18^{\circ}$   $d_{18} = 0.9205$   
Лучепреломленіе  $n_D = 1.4399$

Опредѣленіе вращения плоскости поляризаціи дало  $[\alpha]_D = + 69,21^{\circ}$ . Какъ видно изъ сравнительной таблицы, помѣщенной въ началѣ экспериментальной части, нашъ туйонъ не сильно разнится отъ туйона Землера и Валлаха, если не считать вращения. Туйонъ этотъ нагрѣвался въ запаянныхъ трубкахъ съ муравьинокислымъ аммоніемъ въ продолженіе шести час. при  $150^{\circ}$ . Продуктъ реакціи, состоящій изъ формиламина туйона, былъ помѣщенъ въ колбу съ обратнымъ холодильникомъ и обработанъ спиртовой щелочью. Выдѣленный аминъ былъ отогнанъ съ водяными парами, высушенъ надъ ѣдкимъ кали и затѣмъ подвергнутъ перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ. Получены двѣ слѣдующія фракціи:

	Нашъ.		Чугаева. Землера. Валлаха.			
	1 фрак.	2 фрак.				
Т.к. при 10мм.	$60^{\circ}$	$75^{\circ}$	$75^{\circ}$ — $90^{\circ}$	$195^{\circ}$	14 мм. $80.5$	$198^{\circ}$ — $199^{\circ}$
Удѣльн. вѣсъ $d_{17}^{\circ}$	0.8796	$d_{17}^{\circ}$	0.8812 $d_{20}^{\circ}$	0.8732 $d_{20}^{\circ}$	0.8743 $d_{18}^{\circ}$	0.8735
Лучепр. $n_D$	1.46732	1.46830	1.4628	1.462		
Молекулярная рефракція вычислена для $C_{10}H_{19}N$	47.88.					
Найдено	48.10	47.98	48.11	48.10		
Уд. вращ. $[\alpha]_D$	$+23.79^{\circ}$	$+26.6^{\circ}$	$+100.80^{\circ}$			

Какъ первая, такъ и вторая фракціи туйиламина представляютъ густоватую жидкость съ характернымъ запахомъ основанія. Подобно другимъ гидроароматическимъ аминамъ, туйиламинъ при стояніи на воздухѣ поглощаетъ углекислоту. Для превращенія въ хлористоводородную соль, первая фракція амина была растворена въ эфирѣ и насыщалась сухимъ хлористоводороднымъ газомъ; при этомъ вскорѣ выдѣлилась бѣлоснѣжная масса соли амина. Соль была отфильтрована, промыта эфиромъ и наскоро высушена подъ эксикаторомъ при слабомъ разрѣженіи. Свойства соли:

Точка плавленія  $212^{\circ}$ — $214^{\circ}$ ; Чугаевъ  $210^{\circ}$

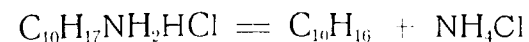
Опредѣленіе вращения плоскости поляризаціи дало:

$S = 0.5290$ ,  $L$  (Spir)  $3.656$ ;  $t = 16^{\circ}$   
 $\alpha_D = + 1^{\circ}42'$ ,  $d = 0.8336'$ ,  $[\alpha]_D = + 32.26^{\circ}$   
По Чугаеву  $[\alpha]_D = + 79.36^{\circ}$

Опредѣленіе хлора дало:

0.1470 вещества дали  $AgCl$  0.1573  
Вычисляется для  $C_{10}H_{20}ClN$ : Найдено:  
 $Cl = 18.73\%$  18.30%

Хлористоводородная соль была подвергнута затѣмъ сухой перегонкѣ по Валлаху:



Полученный углеводородъ имѣетъ слѣдующія свойства:

Точка кипѣнія  $171^{\circ}$ — $178^{\circ}$   
Удѣльный вѣсъ при  $22^{\circ}$   $d_{22} = 0.8386$   
Лучепреломленіе  $n_D = 1.47674$   
Молекулярная рефракція.  
Вычисляется для  $C_{10}H_{16}$  45.24. Найдено 45.80.

Определение вращения плоскости поляризации дало  $[\alpha]_D = -1,9^\circ$ .

Угледородъ имѣеть слабый, пріятный запахъ, похожий на угледородъ, полученный нами при разложеніи хлористаго туйила ( $\text{PCl}_5$ ) спиртовымъ КОН. Моментально вступаетъ въ реакцію съ бромомъ, также съ растворомъ хамелеона. Выходъ его незначителенъ — изъ 85 граммъ исходнаго туйона получено лишь 10,0 туйена. Какъ видно изъ таблицы на стр. 82, полученный нами угледородъ мало чѣмъ отличается отъ туйена Валлаха и танацетена Землера, какъ по точкѣ кипѣнія, такъ и по удѣльному вѣсу и пожалуй по оптической дѣятельности. Сильно разнится по всѣмъ физическимъ свойствамъ отъ „ксантогеноваго“ туйена, хотя высокая фракція, приготовленнаго нами по этому способу угледорода, имѣеть, кромѣ удѣльнаго вѣса, сходство съ нимъ. Еще больше сходства описанный угледородъ имѣеть съ высокой фракціей угледорода, полученнаго нами разложеніемъ хлористаго туйила жидкою щелочью — фракціей  $170^\circ - 180^\circ$  и съ изотуйеномъ Валлаха. Эти положенія мы разберемъ въ свое время.

Вторая фракція амина ( $75^\circ - 95^\circ$  при 10 мм.) была тоже подвернута обработкѣ хлористоводороднымъ газомъ, причемъ также выдѣлилась бѣлая масса соли. Въ обоихъ случаяхъ при дальнѣйшемъ пропусканіи хлористаго водорода, выдѣлившаяся уже бѣлая масса соли амина растворяется, что, разумѣется, вліяетъ на количество выхода хлористоводороднаго туйиламина.

Выдѣлившаяся хлористоводородная соль туйиламина была отдѣлена отъ жидкости и промыта эфиромъ. Въ жидкой части при стояніи образовалось незначи-

тельное количество кристалловъ, большая же часть осталась жидкою. Она, судя по запаху, состоитъ преимущественно изъ невошедшаго въ реакцію туйона, почему и не была нами далѣе изслѣдована. Свойства хлористоводороднаго туйиламина изъ второй фракціи слѣдующія:

Точка плавленія  $212^\circ - 214^\circ$ .

Определение вращения плоскости поляризации дало:

$$S = 0.5001 : L (\text{Spir.}) 8.165. \quad t = 18^\circ$$

$$[\alpha]_D = +2^\circ 49' : d_{18} 0.814 : [\alpha]_D = +60,37^\circ.$$

Танацетенъ Землера, туйень и изотуйень Валлаха, хотя и изслѣдовались обстоятельно ими, но изъ этого туйена не было получено продуктовъ присоединенія галоидоводородовъ. Желая пополнить этотъ пробѣлъ съ одной стороны, а съ другой, желая сравнить получающійся хлоропродуктъ съ изученными нами хлоргидратами изъ угледородовъ, описанныхъ нами выше, а также изъ „ксантогеноваго“ туйена и сабинена, мы сработали туйень (изотуйень) Валлаха соляной кислотой, насыщенной при  $-20^\circ$ . Продуктъ реакціи моментально окрасился въ слабокрасный цвѣтъ; по мѣрѣ стоянія интенсивность окраски усилилась до темнубураго.

Послѣ трехдневнаго стоянія, продуктъ реакціи былъ отмытъ отъ соляной кислоты и перегнанъ въ разрѣженномъ пространствѣ. Получены двѣ фракціи хлоропродукта — жидкія, незастывающія даже при охлажденіи до  $-20^\circ$ .

1) фракція  $120^\circ - 135^\circ$

2) фракція  $135^\circ - 140^\circ$  при 30 м. м.

Кромѣ того остается еще осмолившійся продуктъ, растворимый въ спиртѣ и эфирѣ. Затѣмъ обѣ фракціи были перегнаны съ водяными парами, причемъ въ пріемникъ переходило густое безцвѣтное масло, тяжелѣе воды. Оно было высушено и снова подвергнуто перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ. Свойства полученнаго хлорюра слѣдующія:

Точка кипѣнія  $105^{\circ}$ — $110^{\circ}$  при 10 м. м.  
Удѣльный вѣсъ  $d_{4}^{18}=1.0652$   
Лучепреломленіе  $n_D = 1.48670$ .

Молекулярная рефракція по числамъ Конради.

Для  $C_{10}H_{18}Cl_2$  вычисляется:      Найдено:  
55.90.                                      56.38.

Оптически недѣятеленъ.

Опредѣленіе хлора дало:

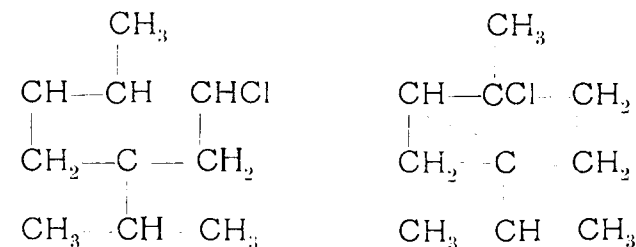
0.6425 вещества дали 0.8400 AgCl

Вычислено для  $C_{10}H_{18}Cl_2$ :      Найдено:  
Cl=33.97%                              32.32%.

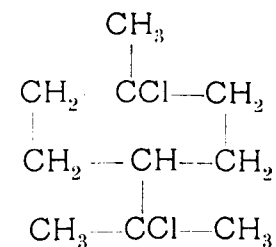
Недочетъ въ хлорѣ показываетъ, что въ полученномъ дихлоридѣ содержится какая-то примѣсь.

Изучивъ хлористые и бромистые туйилы различнаго происхожденія, а также углеводороды, полученные изъ нихъ, изслѣдовавъ затѣмъ отношеніе этихъ углеводородовъ, а также туйеновъ — танаетена Земмлера или туйена — изотуйена Валлаха и сабинена къ галоидоводороднымъ кислотамъ, мы позволимъ себѣ сдѣлать на основаніи полученныхъ фактовъ слѣдующіе выводы.

Хлористый туйиль, полученный съ помощью пятихлористаго фосфора, представляетъ смѣсь двухъ изомерныхъ хлорюровъ — третичнаго и вторичнаго, причемъ первый изъ нихъ находится въ преобладающемъ количествѣ. Исходя изъ формулы туйона Земмлера, мы можемъ представить себѣ лишь такое, вѣроятное строеніе хлорюровъ:



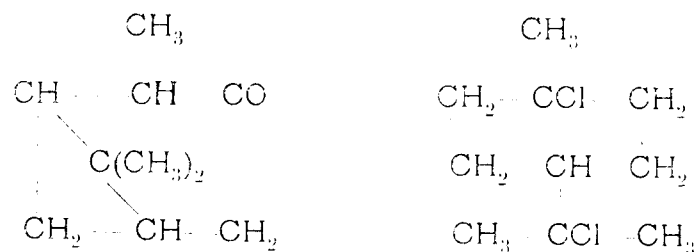
Заключеніе о присутствіи въ хлорюрѣ третичнаго изомера опирается на свойствѣ этого хлорюра давать при обработкѣ его хлористымъ водородомъ два продукта, одинъ изъ которыхъ есть двуххлористоводородный дипентенъ. Послѣдній, какъ извѣстно, содержитъ атомы хлора при третичныхъ углеродахъ  $\Delta$  1 : 8.



Кромѣ того это предположеніе подтверждается до нѣкоторой степени тѣмъ, что хлорюръ при обработкѣ влажною окисью серебра пріобрѣтаетъ грибной запахъ, что зависитъ, повидимому, отъ образованія третичнаго спирта.

Переходъ хлористаго туйила въ хлорангидридъ трансъ-терпина даетъ право предполагать, что и строение самага туйона, приписываемое ему Земмлеромъ, Валлахомъ и Фроммомъ, не правильно, такъ какъ такое строение ограничиваетъ вышеупомянутый переходъ въ двухлористоводородный дипентенъ, если, разумѣтся, формула послѣдняго безусловно вѣрна, т. е. исключается изомеризація его въ дихлоридъ  $\Delta$  1:4.

Правдоподобнѣе въ такомъ случаѣ для туйона формула Вагнера, изъ которой переходъ въ терпиновыя производныя объясняется безъ всякой натяжки:



Хлористый же туйиль, полученный обработкой туйиловаго спирта соляной кислотой, состоитъ тоже изъ смѣси вторичнаго и третичнаго хлорюровъ, но съ преобладаніемъ перваго. Поэтому то этотъ хлорюръ, равнымъ образомъ и аналогичный ему бромюръ, показываютъ слабую склонность къ отщепленію галоидоводородовъ. При разложеніи его спиртовымъ КОН получается, кромѣ незначительнаго количества углеводорода еще вещество съ характеромъ спирта.

При обработкѣ этого хлорюра соляной кислотой получается твердаго дихлорида лишь постольку, поскольку заключается въ немъ третичнаго хлорюра. Получающійся при этомъ жидкій дихлоридъ, быть можетъ, сходенъ съ дихлоридомъ изъ дигидрокарвеола. Разумѣтся всѣ

эти предположенія требуютъ дальнѣйшей провѣрки и подтвержденій.

Продуктъ, полученный разложеніемъ хлорюра ( $\text{PCl}_5$ ) спиртовымъ КОН, представляетъ смѣсь углеводородовъ, рѣзко отличающихся между собою по своимъ свойствамъ. Низкокипящій углеводородъ, судя по его физическимъ свойствамъ и отношенію къ соляной кислотѣ, сходенъ съ бициклическимъ туйеномъ изъ ксантогената. Это положеніе вытекаетъ изъ того, что твердый хлорангидридъ трансъ-терпина образуется, какъ изъ туйена Чугаева, такъ и изъ нашего, причемъ изъ послѣдняго на счетъ низкокипящей его части. Образование двухлористоводороднаго дипентена изъ туйена Чугаева лишній разъ подтверждаетъ возможность перехода туйиловыхъ производныхъ въ терпиновыя. Высококипящая часть нашего туйена приближается по свойствамъ къ туйену Валлаха, танацетену Землера, или же имѣетъ строеніе неизвѣстнаго еще псевдо-туйена, опять таки вслѣдствіе нѣкотораго сходства свойствъ физическихъ и одинаковаго отношенія къ соляной кислотѣ этихъ углеводородовъ. Образование жидкаго дихлорида изъ нашего туйена, при обработкѣ соляной кислотой, мы относимъ на счетъ высококипящей его части, такъ какъ нашими опытами установлено, что туйенъ — изотуйенъ Валлаха даетъ жидкій дихлоридъ, имѣющій приблизительно такую же точку кипѣнія, что и дихлоридъ изъ нашего туйена.

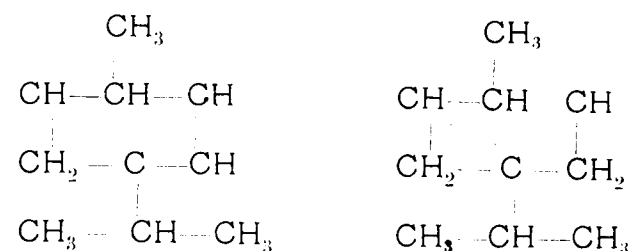
Что касается полученія такого углеводорода подвляніемъ спиртовой щелочи изъ прямого производнаго туйиловаго спирта — хлористаго туйила, содержащаго вѣроятно діагональную связь, то это, по мнѣнію

проф. Кондакова<sup>1)</sup> происходит подобно изомеризации самого туйона. Изомеризация же последнего объясняется присоединением по диагональной связи группы НХ. Здесь в таком же порядке происходит присоединение элементов спирта. Там, где имеется диагональная связь, присоединение происходит по ней, если же последняя отсутствует, что тоже возможно, если имеется двойная связь, тогда присоединения происходят по месту ея — между углеродами  $\Delta$  4.8 или  $\Delta$  8.9.

Нельзя, разумеется, никоим образом говорить о полной тождественности нашего туйена с туйеном Валлаха, Землера, а также с углеводородом, полученным после разложения жидкого дибромиды, так как точка кипения их различна; так наприм. последний кипит  $179^{\circ}$ — $185^{\circ}$ , тогда как туйен Валлаха  $170^{\circ}$ — $175^{\circ}$ . Эта разница зависит или оттого, что перечисленные углеводороды имеют различное строение, или же они представляют смесь двух или более изомеров в разных отношениях,

Относительно дихлоридов, получаемых из туйена Чугаева, нужно сказать следующее. Так как туйен этого автора представляет, как мы доказали, смесь, по крайней мере, двух структурно изомерных углеводородов, а не стереоизомеров, как предполагает Чугаев, с различным расположением двойной связи в одном углеводороде вероятно в положении  $\text{—CH=CH}$ , в другом — при метильной группе,

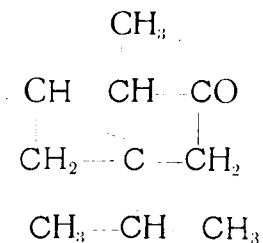
1) Chem. Zeit. 1902, 26, 728.



то по этому представлению и продуктов присоединения галоидоводорода может быть несколько. Это мы и видели на Чугаевском туйене, из которого, как и из нашего туйена из хлорюра, получен не только один твердый дихлорид (может быть и два), но и жидкий; последний, по аналогии с туйеном Валлаха образовался без сомнения из высококипящей „изотуйенной“ части углеводорода.

Выводы из предшествующего.

Из литературной части нашего труда, мы видели, что на основании экспериментальных исследований и различных теоретических соображений разных авторов к формуле туйона могут быть предъявлены шесть основных требования перечисленных ниже. Затем было сказано, что последняя формула Землера:



удовлетворяет как самого автора, так и некоторых других исследователей (Валлах, Чугаев). Положение представляемая к туйону следующая:

- 1) Бициклическій характеръ туйона.
- 2) Образование при окисленіи хамелеономъ кетоннокислоты  $C_{10}H_{17}O_3$ , дающей при окисленіи  $NaBrO$  двухосновную кислоту  $C_9H_{14}O_4$ .
- 3) Образование двухосновной кислоты  $C_{10}H_{16}O_4$  при окисленіи туйона  $NaBrO$ .
- 4) Изомеризація подѣ влияніемъ нагрѣванія въ карвотанацетонѣ.
- 5) Изомеризація подѣ влияніемъ  $H_2SO_4$  въ изотуйонѣ.
- 6) Способность туйона образовать оксиметиленое соединеніе.

Нами, какъ видно изъ предыдущаго, выдвинуто новое, весьма важное и вполне обоснованное положеніе — переходъ туйиловыхъ производныхъ въ терпиновыя. Этого перехода нельзя вывести изъ Землеровской формулы туйона безъ допущенія перегруппировокъ, если считать формулу двухлористоводороднаго дипентена безусловно вѣрною. Не имѣя основанія сомнѣваться въ вѣрности послѣдней и не допуская перегруппировку дихлорида со строеніемъ отвѣчающимъ старой формулѣ терпина, мы не можемъ признать формулу туйона правильной, хотя Землеръ и въ настоящій моментъ ей отдаетъ предпочтеніе передъ другими. Дальнѣйшія возраженія противъ Землеровской формулы вытекаютъ изъ изученныхъ нами продуктовъ окисленія, къ которымъ и переходимъ.

#### Окисленіе туйена.

Для полного завершенія цикла вышеупомянутыхъ изслѣдованій, касающихся строенія истиннаго бициклическаго туйена и моноциклическаго изотуйена, нѣтъ прямыхъ фактовъ, указывающихъ ни на однородность

ихъ, ни на ихъ строеніе. Для провѣрки вѣрности всѣхъ нашихъ выводовъ пополнить этотъ пробѣлъ было весьма важно, что и вынудило насъ предпринять окисленіе бициклическаго туйена. Съ изотуйеномъ мы предполагаемъ въ ближайшемъ будущемъ наши изслѣдованія продолжить, такъ какъ получить его въ значительномъ количествѣ очень трудно.

Приступая къ этимъ опытамъ, мы уже а priori ожидали, что здѣсь намъ придется имѣть дѣло съ тѣми веществами, которыя получены были другими изслѣдователями при окисленіи самого туйона, сабинола и сабинена. Изъ нихъ особенно важное значеніе имѣли производныя, сохранившія скелетъ туйиловыхъ производныхъ безъ измѣненія. Окислителемъ мы избрали хамелеонъ, такъ какъ онъ, послѣ обширныхъ изслѣдованій Байера, Вагнера, Тиммана, Землера, Валлаха и многихъ другихъ, считается надежнымъ средствомъ для опредѣленія не только неопредѣленности, но и строенія многообразныхъ органическихъ соединеній.

Окисленіе туйена изъ ксантогената производилось въ двухъ различныхъ условіяхъ.

#### Первое окисленіе.

40 граммъ туйена были окислены 3,5 % растворомъ хамелеона при  $0^\circ$ , причемъ хамелеона взято съ такимъ расчетомъ, чтобы атомъ кислорода приходился на частицу углеводорода, такъ что на каждые 10 граммъ туйена употреблялось 7,74  $KMnO_4$ .

Свойства туйена, взятаго въ реакцію окисленія.

Точка кипѣнія  $150^\circ$ — $151,5^\circ$

Удѣльный вѣсъ  $d_{4}^{18}$  — 0,8262

Лучепреломленіе  $n_D$  — 1,45009

Молекулярная рефракція. Найдено: 44,18

Удѣльное вращение  $[\alpha]_D$   $+40,13^\circ$ .

Окисление производилось медленным приливанием раствора  $KMnO_4$  къ охлажденной смѣси 40 граммов туйена и 1 литра воды. При взбалтываніи обезцвѣчиваніе хамелеона наступало моментально. По окончаніи реакціи, летучіе продукты, равнымъ образомъ невошедшіи въ реакцію туйень, были отогнаны съ водяными парами. Отгонъ, состоявшій изъ воднаго и маслянистаго слоя, имѣлъ сильный альдегидный запахъ, присутствіе котораго подтвердилось реакціей съ фуксिनосѣрнистой кислотой. Нижній водный слой, содержащій альдегидъ въ растворѣ, былъ отдѣленъ отъ верхняго, оставшагося отъ окисленія туйена и обработанъ влажною окисью серебра. Къ продукту этой реакціи была затѣмъ прибавлена сода для переведенія образовавшейся серебряной соли кислоты въ натріевую. Для удаленія оставшихся послѣ обработки влажною окисью серебра летучихъ веществъ, послѣднія отгонялись. Въ перегонѣ оказались еще слѣды вещества альдегиднаго характера, какъ это показало отношеніе къ реактиву Толленса. Остатки отъ перегонки отфильтровывались отъ окиси серебра; фильтратъ, содержащій натріевыя соли кислотъ, былъ выпаренъ на водяной банѣ. Сухія соли были обработаны нѣсколько разъ абсолютнымъ спиртомъ и, по удаленіи послѣдняго, обрабатывались эфиромъ для отдѣленія могущихъ быть примѣшанными нейтральныхъ веществъ. Очищенную такимъ образомъ соль мы разлагали фосфорной кислотой и кислоту извлекали эфиромъ. По удаленіи эфира подъ эксиккаторомъ осталась бурая масса съ запахомъ, напоминающимъ валеріановую или оксимасляную кис-

лоту. Эта бурая масса ни при обыкновенной температурѣ, ни при охлажденіи, ни въ разрѣженномъ пространствѣ не закристаллизовалась. Она легко растворяется въ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ, трудно въ водѣ. Такъ какъ этой кислоты въ нашемъ распоряженіи было очень мало, то дальнѣйшую характеристику ея, къ сожалѣнію, пришлось оставить.

Нерастворимый въ водѣ слой, состоящій главнымъ образомъ изъ невошедшаго въ окисленіе туйена, для отдѣленія отъ другихъ летучихъ продуктовъ окисленія былъ перегнанъ, изслѣдованъ и снова пущенъ въ окисленіе. При перегонкѣ туйена оказалась фракція съ ниже приведенными свойствами и остатокъ. Углекислорода оказалось около 20 граммовъ, т. е. въ первый разъ окислилось лишь 50 % взятаго туйена, да еще очень незначительное количество высококипящей части.

Свойства оставшагося туйена были таковы:

Точка кипѣнія  $148^\circ$   $151^\circ$

Удѣльный вѣсъ  $d^{20}_4$  0,8259

Лучепреломленіе  $n_D$  1,44909

Молекулярная рефракція. Найдено: 44,17

Удѣльное вращение  $[\alpha]_D$   $+63,44^\circ$ .

Послѣ того, какъ выяснилось, что вращеніе остающагося углеводорода сильно увеличивается, а слѣдовательно часть, не вращающая или мало вращающая, предпочтительно входитъ въ реакцію, окисленіе остатка было повторено еще разъ въ надеждѣ получить туйень еще съ большимъ вращеніемъ. Ожиданіе наше, какъ сейчасъ увидимъ, вполне оправдалось. Что касается самого окисленія, то оно было произведено на этотъ разъ въ тѣхъ же условіяхъ, что и раньше и продукты реакціи были подвергнуты

такой же обработкѣ, что и при первомъ окисленіи. Не вошедшій въ реакцію туйенъ на этотъ разъ имѣлъ слѣдующія свойства:

Точка кипѣнія  $147,5''$  —  $148,5''$

Удѣльный вѣсъ  $d_{4}^{20} = 0,8219$

Лучепреломленіе  $n_{D} = 1,44718$

Молекулярная рефракція. Найдено 44,21.

Удѣльное вращеніе  $[\alpha]_{D} = + 90,81^{\circ}$ .

Водный отгонъ, отдѣленный отъ перегнавшагося туйена, послѣ соотвѣтствующей обработки былъ присоединенъ къ отгону перваго окисленія.

Слѣдовательно между летучими продуктами оказались здѣсь туйенъ, трудно окисляющійся, альдегидъ и вещество, оставшееся при перегонкѣ туйена.

Нелетучіе продукты окисленія, оставшіеся послѣ отгонки летучихъ, были соединены вмѣстѣ, отфильтрованы отъ перекиси марганца и непосредственно извлекались эфиромъ, но въ послѣдній перешло лишь ничтожно малое количество бураго некристаллизующагося вещества. Послѣ этого водный растворъ былъ пересыщенъ поташемъ, и затѣмъ, многократно обрабатывался эфиромъ для извлеченія могущихъ быть нейтральныхъ продуктовъ. При такой обработкѣ въ эфиръ перешло лишь весьма малое количество бураго некристаллизующагося вещества, на границѣ же поташнаго и эфирнаго слоевъ выдѣлился слой бурой хлопчатой массы.

Слой былъ отдѣленъ отъ остальной жидкости и отдѣльно изслѣдованъ (стр. 143). Послѣ извлеченія эфиромъ, щелочная жидкость многократно обрабатывалась спиртомъ для извлеченія солей органическихъ

кислотъ. Спиртныя вытяжки, послѣ испаренія растворителя, обрабатывались небольшимъ количествомъ горячей воды. Мутный водный растворъ былъ профильтрованъ, выпаренъ и шель для извлеченія кислотъ. Для вытѣсненія свободныхъ кислотъ онъ былъ подкисленъ сѣрной кислотой и затѣмъ извлекался чистымъ эфиромъ. По удаленіи растворителя, остатокъ былъ поставленъ въ эксикаторъ надъ кусочками окиси кальція для удержанія летучихъ кислотъ. Кусочки извести, послѣ того, какъ продуктъ извлеченія почти потерялъ запахъ, были обработаны большимъ количествомъ воды для извлеченія образовавшейся кальціевой соли летучихъ кислотъ. Затѣмъ растворъ кальціевой соли, содержавшій также ѣдкую известь, былъ обработанъ содою для переведенія кальціевыхъ солей въ натріевыя. Полученныя такимъ образомъ натріевыя соли летучихъ кислотъ были выпарены до суха и шли для дальнѣйшаго изслѣдованія.

Нелетучіе продукты окисленія представляли бурю отчасти закристаллизовавшуюся массу. Послѣдняя, для удаленія изъ нея жидкой части, была размазана на пористой пластинкѣ, а полученные кристаллы были перекристаллизованы изъ горячей воды. При этомъ вскорѣ выдѣлились друзы кристалловъ съ точкой плавленія  $141^{\circ}$ . Они были отдѣлены отъ маточнаго раствора и снова перекристаллизованы изъ того же растворителя. Выдѣлились сначала кристаллы въ видѣ ромбическихъ призмъ съ точкой плавленія  $146^{\circ}$ — $147^{\circ}$  (1,0), а затѣмъ въ видѣ игolocекъ съ точкой плавленія  $141^{\circ}$  (весьма мало). Изъ оставшагося маточнаго раствора выкристаллизовались кристаллы съ точкой плавленія  $116^{\circ}$ — $120^{\circ}$  (1,0). Всѣ полученные кислоты были нѣсколько разъ перекристаллизо-

ваны изъ воды, причемъ точка плавленія первыхъ двухъ осталась та-же, третья же кислота плавилась 116°—117°. Судя по точкамъ плавленія этихъ кислотъ, не трудно было въ нихъ признать слѣдующія кислоты:

1) въ плавящейся 146°—147° туйякамфорную кислоту Валлаха <sup>1)</sup> или гомотанацетондикарбоновую кислоту Землера <sup>2)</sup>;

2) въ кислотѣ съ точкой плавленія 141°  $\alpha$ -танацетогендикарбоновую Землера <sup>3)</sup>;

3) въ кислотѣ же съ точкой плавленія 116°—117°  $\beta$ -танацетогендикарбоновую того же автора (Землеръ) <sup>4)</sup>.

4) Кромѣ этихъ твердыхъ и летучихъ кислотъ изъ фарфоровыхъ пластинокъ была извлечена эфиромъ густая масса, содержащая смѣсь кислотъ.

#### Второе окисленіе.

Такъ какъ при окисленіи туйена въ только что описанныхъ условіяхъ (3.5% растворомъ  $\text{KMnO}_4$ ) получены нами лишь кислые продукты, нейтральныхъ же въ значительномъ количествѣ выдѣлить не удалось, мы предприняли второй опытъ окисленія въ нѣсколько иныхъ условіяхъ. Туйень, взятый для этой цѣли, имѣлъ слѣдующія свойства:

Точка кипѣнія 151°—156°

Удѣльный вѣсъ  $d_4^{18} = 0.8254$

1) Lieb. Ann. 276 (1893), 1817.

2) Ber. Ber. 36, (1903), 4368.

3) Ber. Ber. 25, (1892), 3347; Ber. Ber. 30 (1897), 429.

4) Ber. Ber. 25 (1892), 3347; Ber. Ber., 30 (1897), 430.

Лучепреломленіе  $n_D = 1.44909$

Удѣльное вращеніе  $[\alpha]_D = + 24,39^\circ$

Молекулярная рефракція. Найдено 44,09

Окисленіе производилось 2,5% растворомъ хамелеона при 0° съ такимъ же расчетомъ, что и въ первомъ окисленіи, т. е. на каждые 10 граммовъ углеводорода бралось 7,74  $\text{KMnO}_4$ . Не окислившійся туйень былъ отогнанъ въ струѣ  $\text{CO}_2$ , причемъ въ перегонъ кромѣ туйена перешло вещество, какъ и при первомъ окисленіи, альдегиднаго характера, поэтому онъ, перегонъ, послѣ отдѣленія, туйена былъ обработанъ влажною окисью серебра.

Подобно тому, какъ и при первомъ окисленіи, свойства туйена, невошедшаго въ реакцію, нѣсколько измѣнились, сравнительно съ первоначальнымъ продуктомъ, а именно:

Точка кипѣнія 148°—152°

Удѣльный вѣсъ  $d_4^{18} = 0.8254$

Удѣльное вращеніе  $[\alpha]_D = + 37,82^\circ$

Въ реакцію вошло 50% туйена.

Этотъ туйень вторично былъ подвергнутъ окисленію 2,5% растворомъ хамелеона. Продукты реакціи подвергались той же обработкѣ. Невошедшій въ реакцію туйень имѣлъ уже слѣдующія свойства:

Точка кипѣнія 147,5°—151,5°

Удѣльный вѣсъ  $d_4^{17} = 0,8241$

Удѣльное вращеніе  $[\alpha]_D = + 53,24^\circ$

Послѣ отгонки летучихъ продуктовъ, между которыми, какъ и при первомъ окисленіи, оказался альдегидъ, нелетучіе продукты окисленія были отфильтрованы отъ перекиси марганца и обработаны были такъ. Полученный растворъ былъ сгущенъ до небольшого

объема на водяной банѣ при 50°—60° и, для извлечения нейтральныхъ продуктовъ окисленія, выбалтывался эфиромъ, но въ послѣдній почти что ничего не перешло; тогда, подкисливъ сѣрной кислотой, мы извлекали многократно кислые продукты.

Продуктъ извлечения, послѣ испаренія растворителя надъ СаО, выдѣлилъ нѣкоторое количество кристалловъ. Послѣдніе были отдѣлены на фарфоровыхъ пластинкахъ отъ жидкой части и перекристаллизованы изъ горячей воды. Выдѣлившіяся въ началѣ кристаллизаціи маленькія друзья кристалловъ были отдѣлены, снова перекристаллизованы изъ воды и дали призмы съ точкой плавленія 146°—147°.

Маточный растворъ, послѣ отдѣленія вышеупомянутыхъ кристалловъ, выдѣлилъ пластинки съ точкой плавленія 116°—120°. И тѣ и другіе кристаллы были еще разъ перекристаллизованы, причемъ точка плавленія первыхъ осталась та же 146°—147°, вторые же плавилась 116°—117°. Физическія свойства этихъ кислотъ тѣ же, что и кислотъ перваго окисленія.

Послѣ отдѣленія только что описанныхъ кислотъ перваго и втораго окисленія, пластинки, служившія для этой цѣли, содержали еще довольно большое количество жидкихъ кислотъ. Для извлечения послѣднихъ всѣ пластинки обрабатывались многократно эфиромъ. По испареніи растворителя, осталось бурое вещество. Оно было растворено въ водѣ и нейтрализовано содою, затѣмъ для отдѣленія смолистыхъ веществъ, а также нейтральныхъ продуктовъ окисленія, оно извлекалось эфиромъ, но при этомъ было извлечено лишь незначительное количество бурога некристаллизующагося вещества, какъ и въ первомъ случаѣ. Затѣмъ водный растворъ былъ подкисленъ слабо сѣрной кис-

лотой и снова извлекался эфиромъ до полного извлечения кислотъ.

Къ остатку потомъ прибавлено было сѣрной кислоты до полного выдѣленія кислыхъ продуктовъ и снова выбалтывалось эфиромъ до истощенія. Выдѣленная такимъ образомъ кислота представляла бурю густую массу.

Эта бурая кислотная масса, не смотря на то, что не выдѣлила кристалловъ, все же могла содержать кристаллическія кислоты въ растворѣ жидкихъ кислотъ. Наше предположеніе и подтвердилось, какъ увидимъ далѣе.

Остатокъ послѣ извлечения эфиромъ кислыхъ продуктовъ втораго окисленія былъ разбавленъ водою и подвергнутъ отгонкѣ для удаленія летучихъ кислотъ, но послѣднихъ въ перегонѣ оказалось лишь слѣды. Слабокислый дестиллятъ былъ нейтрализованъ содою и выпаренъ на водяной банѣ до суха. Остатокъ отъ перегонки былъ обработанъ хлористымъ баріемъ для удаленія сѣрной кислоты и затѣмъ сгущенъ на водяной банкѣ до малаго объема. Изъ этого сгущеннаго раствора многократнымъ извлеченіемъ эфиромъ была выдѣлена кристаллическая кислота, плавящаяся 150° (0.5) Послѣ повторныхъ перекристаллизацій изъ различныхъ органическихъ растворителей<sup>1)</sup>, точка плавленія кислоты все повышалась, но послѣ четвертой перекристаллизаціи изъ спирта, она достигнувъ 174°, осталась уже постоянной.

Значить, при этомъ окисленіи изъ нелетучихъ кислотъ не получилось «-дикарбоновой, но за то выдѣлена кислота 174°. Очень возможно, что образо-

1) Бензолъ, хлороформъ, уксусный эфиръ, спиртъ.

ваніе послѣдней имѣло мѣсто и при первомъ окисленіи, но выдѣлить ее не представлялось возможнымъ, такъ какъ, какъ было уже сказано, продуктъ окисленія былъ обработанъ избыткомъ поташа; изъ всей же массы поташнаго раствора невозможно было выдѣлить столь минимальное количество этой кислоты.

Описавъ общую схему обоихъ окисленій туйена, мы находимъ необходимымъ охарактеризовать каждое изъ полученныхъ нами при этомъ соединеній, между такими соединеніями кромѣ описаннаго туйена, оказались слѣдующія:

1) летучее вещество альдегиднаго характера;

2) нейтральный продуктъ;

3) кислоты: а) летучія и б) нелетучія: твердыя и жидкія.

Исслѣдованіе летучаго вещества съ характеромъ альдегида.

Какъ уже было сказано, при окисленіи туйена, вмѣстѣ съ невошедшимъ въ реакцію туйеномъ, переходило вещество, дававшее реакцію на альдегидъ. Для окисленія его въ кислоту оно было обработано влажною окисью серебра въ содовомъ растворѣ. Образовавшаяся натріевая соль, послѣ отфильтрованія отъ нея избытка окиси серебра, была выпарена на водяной банѣ до суха. Остатокъ сначала обрабатывался эфиромъ, но въ послѣдній ничего не перешло; затѣмъ обрабатывался абсолютнымъ спиртомъ для извлеченія натріевыхъ солей. Водный растворъ послѣднихъ извлекался эфиромъ, причѣмъ извлекалось бурое вещество, которое черезъ двѣ недѣли закристаллизовалось. Оно было размазано на пластинки. Послѣ того, какъ оно было достаточно освобождено отъ жидкой части,

перекристаллизовывалось изъ слабаго спирта. Выкристаллизовалось оно въ видѣ игольчатыхъ шелковистыхъ кристалловъ съ точкой плавленія  $110^{\circ}$ — $114^{\circ}$ . Вещество это слабокислой реакціи. Легко растворяется въ водѣ, спиртѣ, трудно въ петролейномъ эфирѣ. Малое количество его не дало возможности ближе изслѣдовать его; можно лишь предположить, что это есть оксикислота. По извлеченіи изъ воднаго раствора описаннаго вещества, мы, подкисливъ его фосфорной кислотой, продолжали извлеченіе эфиромъ. Извлеклось небольшое количество бурой густой массы некристаллизующейся даже послѣ полугодоваго стоянія подъ эксикаторомъ.

Нейтральное вещество, оставшееся при фракціонировкѣ туйена.

Остатокъ, отъ перегонки невошедшаго въ реакцію окисленія туйена, былъ отогнанъ съ водянымъ паромъ. Затѣмъ отгонъ отсоленный поташемъ былъ извлеченъ петролейномъ эфирѣ и высушенъ плавленными поташемъ. Послѣ этого, мы обработали его металлическимъ Na съ тѣмъ, чтобы потомъ можно было отогнать отъ него летучія вещества. Но алкоголята, повидимому, не получилось, такъ какъ полученный послѣ обработки водою продуктъ имѣлъ точку кипѣнія  $155^{\circ}$ — $165^{\circ}$  и представлялъ не алкоголь, а повидимому смѣсь углеводовъ.

Исслѣдованіе промежуточнаго слоя (первое окисленіе).

Этотъ продуктъ представлялъ бурую густую массу сильно щелочной реакціи; сначала было испро-

вано отношеніе этого продукта къ растворителямъ. Онъ оказался легко растворимымъ въ водѣ и спиртѣ, въ эфирѣ же и хлороформѣ нерастворимъ; послѣ подкисленія сѣрной кислотой все бурое вещество переходитъ въ эфирный слой, по прибавленіи щелочи оно растворяется и переходитъ въ нижній водный слой. Слѣдовательно, вещество — кислотнаго характера. Свойствомъ растворяться въ эфирѣ при подкисленіи мы и воспользовались для полного извлеченія этого вещества. По испареніи эфира бурая масса закристаллизовалась, затѣмъ она была размазана на пластинкѣ и послѣ того, какъ жидкая часть впиталась, кристаллы были перекристаллизованы изъ слабого спирта. Выдѣлились прекрасно образованныя ромбическія призмы съ точкой плавленія  $146^{\circ}$ — $147^{\circ}$ ; вращенія не имѣютъ. По внѣшнему виду кристаллы не отличались отъ туйякамфорной кислоты; другія свойства кристалловъ указываютъ на то, что мы выдѣлили именно эту кислоту. Невполнѣ понятенъ, казался, фактъ вытѣсненія ея изъ поташнаго раствора, но такъ какъ случаи вытѣсненія солей изъ растворовъ щелочами извѣстны, то настоящій случай относится къ категории таковыхъ.

#### Исслѣдованіе летучихъ кислотъ.

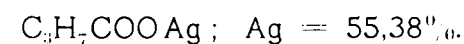
Выше было уже нами указано, что летучія кислоты, поглощенные СаО при выдерживаніи ихъ надъ нею, переводились въ натріевыя соли, изъ которыхъ обработкой сѣрной кислотой и послѣдующей отгонкой, мы выдѣлили свободныя кислоты.

Дистиллятъ имѣлъ сильно кислый вкусъ и запахъ масляной кислоты. Для характеристики мы приготовили обработкой углекислымъ серебромъ соответствующую соль. По прибавленіи углекислаго серебра вскорѣ наступило возстановленіе части его.

Отфильтровавъ избытокъ серебра углекислаго и возстановленнаго, мы, при охлажденіи жидкости, получили хорошо образованные игольчатые, сложенные въ пучки кристаллы серебряной соли. Они были отцѣжены, высушены надъ известью и анализированы. Анализъ далъ слѣдующее:

Фракція 1)	0,0571	вещества дали	0,0325	Ag =	56,91% Ag
2)	0,0235	" "	0,0130	" =	55,31% "
3)	0,0165	" "	0,0090	" =	54,54% "
4)	0,0305	" "	0,0170	" =	55,73% "

Вычислено для масляносеребряной соли



Слѣдовательно, летучая кислота оказалась не чистою масляною. Для того, чтобы установить, имѣется ли у насъ кислота нормальная масляная или изомасляная, мы приготовили изъ части кислоты кальціевую соль. Извѣстно, что кальціевая соль масляной кислоты растворяется труднѣе въ горячей водѣ, чѣмъ въ холодной, тогда какъ ея изомеръ-кальціевая соль изомасляной кислоты легче растворяется въ горячей водѣ, чѣмъ въ холодной. Кальціевая соль нашей кислоты представляетъ призматическія иглы, легко растворимыя въ водѣ. Насыщенный водный растворъ ея былъ нагрѣтъ въ трубкѣ при  $100^{\circ}$  и при этомъ не произошло выдѣленія кристалловъ. Изъ этого мы заключаемъ, что при окисленіи туйена образуется изъ летучихъ кислотъ изомасляная кислота. А такъ какъ при приготовленіи серебряной соли и при испареніи ея выдѣляется серебро, то, надо полагать, что кромѣ изомасляной кислоты, въ летучихъ

продуктахъ окисленія присутствуетъ еще или муравьиная кислота, или какая либо другая.

Нелетучіе продукты окисленія.

Кислота съ точкой плавленія  $146^{\circ}$ — $147^{\circ}$ .

Переходя къ изслѣдованію нелетучихъ кислотъ, мы должны упомянуть о кислотѣ съ т. п.  $146^{\circ}$ — $147^{\circ}$ , относительно которой имѣются весьма скудныя данныя. Извѣстно только, что она, по даннымъ Валлаха, кристаллизуется въ блестящихъ пластинкахъ, трудно растворяется въ холодной водѣ, растворяется въ 50 частяхъ кипящей, изъ слабого спирта кристаллизуется въ ромбической системѣ. Выдѣленная нами кислота обладаетъ слѣдующими свойствами. Изъ слабого спирта кристаллизуется въ видѣ ромбическихъ призмъ. Кислота эта труднѣе другихъ, выдѣленныхъ нами твердыхъ продуктовъ окисленія туйена, растворима въ водѣ. Легко растворяется въ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ. Спиртовой растворъ ея по нашимъ изслѣдованіямъ не вращаетъ плоскости поляризаціи. Эта кислота есть ничто иное, какъ туйякамфорная или, что то же, гомотанацетондикарбоновая<sup>1)</sup>, полученная Валлахомъ при окисленіи туйона NaBrO.

Основность нашей кислоты была опредѣлена титрованіемъ: 1) 0.029 кислоты требуютъ для нейтрализаціи 2,7 к. с.  $\frac{1}{10}$  КОН = 0.0155, т. е. 53.40%; 2) 0.415 кислоты требуютъ для нейтрализаціи 4 к. с.  $\frac{1}{10}$  КОН = 0.0224, т. е. 53,97%.

Теорія для  $C_{10}H_{16}O_4$  (2 КОН) = 56%

" " " (1 КОН) = 28%

1) Lieb. Ann. 276. (1893), 108. Ber. Ber. 36. (1903), 4368.

Кислота плавящаяся  $140^{\circ}$ — $141^{\circ}$ .

Эта кислота по изслѣдованіямъ Землера<sup>1)</sup> Фромма<sup>2)</sup> кристаллизуется изъ горячей воды въ пластинкахъ. Она двухосновна, какъ показываютъ изслѣдованія ея серебряной соли (Землеръ). Имѣетъ правое вращеніе, величина котораго не указана. О химическихъ превращеніяхъ этой кислоты, — способности превращаться при сплавленіи съ КОН въ пимелиновую кислоту, при нагрѣваніи съ уксуснымъ ангидридомъ въ танацетогендикарбоновый ангидридъ, при перегонкѣ съ натристой известью въ танацетофоронъ и др.

было изложено въ литературной части. Наше изслѣдованіе вполне согласуется съ данными вышеприведенныхъ авторовъ. Кислота кристаллизуется изъ воды въ видѣ пластинокъ, изъ слабого же спирта въ хорошо образованныхъ призмахъ. Титрованіе ея дало слѣдующее:

1) 0,0870 грм. потребовали для нейтрализаціи 9,5 к. с.  $\frac{1}{10}$  КОН = 0.0532 = 61.15%.

2) 0,0561 грм. потребовали для нейтрализаціи 6.1 к. с.  $\frac{1}{10}$  КОН = 0.0341 = 60.78%.

Теорія для  $C_9H_{14}O_4$  (2 КОН) = 60,21%.

Опредѣленіе вращенія плоскости поляризаціи дало:

1) S = 0.118 : L (вода) 7.600. t 17°.  $\alpha_D = + 0^{\circ}50'$ ; d = 1.001;  $[\alpha]_D = + 109.64^{\circ}$ .

2) S = 0.2300 : L (Spir) 3.22; t 17°.  $\alpha_D = + 3^{\circ}33'$ ; d = 0.8157;  $[\alpha]_D = + 112.94^{\circ}$ .

Эта кислота есть ничто иное, какъ  $\alpha$ -танацетогендикарбоновая, полученная Землеромъ окисленіемъ NaBrO  $\alpha$ -танацеткетоновой кислоты, а также сабиненкетона<sup>3)</sup>.

1) Ber. Ber. 25 (1892), 3347.

2) Ber. Ber. 31 (1898), 2026. Ber. Ber. 30. (1896), 429.

3) Ber. Ber. 35 (1902), 2046.

Кислота съ точкой плавленія 116°—117°.

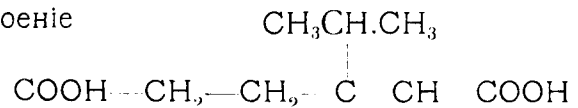
Объ этой кислотѣ не имѣется почти совсѣмъ данныхъ. Указано лишь Земмлеромъ<sup>1)</sup> Валлахомъ<sup>2)</sup>, что она медленно кристаллизуется — форма кристалловъ не указана — легко растворяется въ эфирѣ. Напомнимъ, что эта кислота получена нами при окисленіи туйена, послѣ выдѣленія кислотъ съ т. п. 140° 141° и 146°—147°. Она кристаллизуется въ иглочкахъ. Основность ея мы опредѣляли титрованіемъ въ водномъ растворѣ при +17°. 0.0230 кислоты требуютъ для нейтрализаціи 2,4<sup>1</sup>/<sub>10</sub> КОН = 58,43 %; теорія для C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (2 КОН) 60,21%.

Опредѣленіе вращенія плоскости поляризаціи дало:

$$S = 0.048, L(\text{вода}) = 6.085; t = 18^{\circ}$$

$$\alpha_D = +0^{\circ}33', d = 1.001; [\alpha]_D = +141,02^{\circ}$$

Кислота эта, повидимому, сходна съ  $\beta$ -танацетогендикарбоновой, полученной Земмлеромъ<sup>1)</sup> при окисленіи  $\beta$ -танацеткетоновой кислоты бромноватистонатріевой солью. Какъ мы видѣли изъ литературной части, Земмлеръ и Валлахъ считаютъ эту двухосновную кислоту непредѣльной, вслѣдствіе ея отношенія къ хамелеону и брому. Земмлеръ придаетъ слѣдующее ей строеніе



Объ окисленіи ея KMnO<sub>4</sub> въ  $\omega$ -диметил-левулиновую кислоту было изложено въ литературной части

Кислота съ точкой плавленія 174°.

При второмъ окисленіи кромѣ вышеперечисленныхъ кислотъ была выдѣлена изъ остатковъ, послѣ извле-

1) Ber. Ber. 25 (1892), 3348 Ber. Ber. 30 (1892), 432; Ber. Ber. 31 (1898), 2311.

2) Ber. Ber. 30 (1897), 424.

ченія другихъ кислотъ, еще кислота въ видѣ блестящихъ призматическихъ иголь; она трудно растворяется въ водѣ приблизительно 1 : 50, легче въ горячей, легко въ спиртѣ, труднѣе въ эфирѣ и хлороформѣ. Плавится при 174°.

Для нейтрализаціи 1) 0.0250 грм. пошло <sup>1</sup>/<sub>10</sub> КОН.  
= 1.2 к. с. = 26.88 % КОН

Для нейтрализаціи 2) 0.0250 грм. пошло <sup>1</sup>/<sub>10</sub> КОН.  
= 1.4 к. с. = 31.76 % КОН

Теорія для C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (теребиновая к.) 1 ч. КОН = 31,81 %  
" " " " 2 ч. КОН = 63,63 %

Теорія для C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (кароновая к.) 1 ч. КОН = 35,44 %  
" " " " 2 ч. КОН = 70,88 %

Первое изъ этихъ двухъ титрованій произведено было на холоду, второе же при слабомъ нагрѣваніи, Опредѣленіе вращенія плоскости дало:

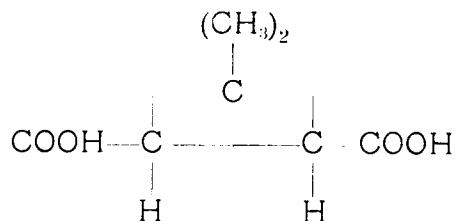
$$S = 0.0500; L(\text{вода}) 2.007; t = 17^{\circ};$$

$$\alpha_D = +1^{\circ}22' (50 \text{ мм.}); d = 1.001; [\alpha]_D = +178,49^{\circ}$$

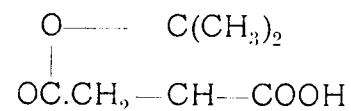
Кислоты этой въ нашемъ распоряженіи было такъ мало, что изслѣдовать ее ближе не представлялось возможнымъ. Во всякомъ случаѣ и изъ этихъ немногихъ данныхъ видно, что описываемая кислота не представляетъ собою дальнѣйшаго продукта распада вышеописанныхъ кислотъ. Не походитъ она на кислоту янтарную, а скорѣе на какую то кислоту съ большимъ молекулярнымъ вѣсомъ — можетъ быть одну изъ ряда кароновыхъ цисъ<sup>1)</sup> или же кислоту теребиновую,<sup>2)</sup> въ которую превращается первая.

1) Bayer. Ber. Ber. 29. (1896), 2800.

2) König. Ber. Ber. 26. (1893), 2048. Tiemann. Ber. Ber. 29. (1893), 2622.



цись кароновая кислота 176°.



теребиновая кислота 175°

Мы склоняемся въ сторону второго предположенія, т. е. что она есть теребиновая кислота. Это кромѣ титрованія отчасти подтверждается тѣмъ, что приготовленная нами изъ нея баріевая соль представляетъ гумиобразную массу, что свойственно теребиновой кислотѣ. Но въ тоже время эта баріевая соль при нагрѣваніи съ Ва(ОН)<sub>2</sub> не дала кристаллизующейся діатеребиновой или оксиизопропилянтарной соли барія.

#### И з с л ѣ д о в а н і е ж и д к и х ъ к и с л о т ъ .

Послѣ выдѣленія кристаллическихъ кислотъ отъ двухъ опытовъ окисленія туйена, осталась жидкая часть, представляющая собою сиропообразную жидкость кислой реакціи, съ горько вяжущимъ неприятнымъ вкусомъ, съ своеобразнымъ запахомъ. Несмотря на наши старанія вызвать кристаллизацию ея, она осталась жидкою даже послѣ годового стоянія подъ эксикаторомъ. Дальнѣйшее изслѣдованіе ея дало очень неопредѣленный результатъ. Кислота была под-

вергнута перегонкѣ, кипитъ въ очень широкихъ предѣлахъ — при 16 мм. 120°—185°, нѣкоторая же часть совсѣмъ не перегналась. Эта попытка очистить не дала намъ опредѣленныхъ продуктовъ. Равнымъ образомъ не удалось приготовить характерныхъ солей. Не смотря на все это, мы, подозрѣвая здѣсь присутствіе одной изъ кетоникислотъ, полученныхъ Валлахомъ и Земмлеромъ, попробовали приготовить изъ жидкихъ продуктовъ оксимъ. И дѣйствительно, обработавъ жидкія кислоты по Валлаху<sup>1)</sup>, мы выдѣлили кристаллическій оксимъ.

Для приготовленія его мы поступили такъ: на 1 гр. кислоты прибавляли 1 гр. поташа и небольшое количество воды (5 грам.) для растворенія, затѣмъ къ прозрачному раствору прибавляли насыщенный горячій растворъ 1 грамма хлористоводороднаго гидроксиламина. Послѣ этого все ставилось въ теплое мѣсто на нѣсколько часовъ. Затѣмъ, подкисливъ растворъ образовавшихся калиевыхъ солей оксима кетоникислоты сѣрной кислотой, мы извлекали свободный оксимъ кислоты эфиромъ. По удаленіи послѣдняго выдѣлилась кристаллическая масса, которая, по отдѣленіи отъ жидкой части, была перекристаллизована изъ спирта. Выдѣлились кристаллическія иголки съ точкой плавленія 150°—155°. Подъ конецъ плавленія обугливаются. Кристаллы трудно растворяются въ безводномъ эфирѣ.

Извѣстно, что оксимъ α-туйякетоновой кислоты плавится при 168°, оксимъ же β-кислоты плавится при 104°—106° (Валлахъ). Возможно, что въ на-

1) Lieb. Ann. 272 (1892), 115.

шихъ рукахъ была смѣсь оксимовъ той и другой кислоты.

Съ цѣлью получить обратно изъ оксима чистую кислоту, мы разлагали его сѣрной кислотой — сначала 20% при 70° въ продолженіе  $\frac{1}{2}$  часа. Продуктъ былъ извлеченъ эфиромъ. Изъ эфирнаго раствора выдѣлились игольчатые кристаллы почти неизмѣнившагося оксима. Точка плавленія кристалловъ повысилась — 156°—165°. Кристаллы содержали азотъ, что обнаружено было методомъ Виллье. Небольшія количества этого же оксима были затѣмъ обработаны 50%  $H_2SO_4$  при 100° въ продолженіе  $\frac{1}{2}$  часа. Послѣ разложенія дѣлались вытяжки чистымъ эфиромъ, спустя недѣлю начали выдѣляться изъ жидкой массы кристаллы, по виду не похожіе на исходный оксимъ. Точка плавленія кристалловъ 70°, но послѣ перекристаллизаціи точка плавленія повысилась до 72°—73°. По виду кристаллы не разнятся отъ  $\alpha$ -туйякетоновой кислоты. Имѣютъ правое вращеніе. Изъ этого мы заключаемъ, что въ растворѣ жидкихъ кислотъ дѣйствительно находится  $\alpha$ -туйякетоновая кислота.

Летучая кислота изъ остатка послѣ извлеченія продуктовъ окисленія туйена  $KMnO_4$ .

Какъ уже было сказано, остатокъ отъ извлеченія кислотъ былъ подвергнутъ отгонкѣ, во-первыхъ для удаленія летучихъ кислотъ, а во-вторыхъ для сгущенія раствора. Перегонка продолжалась до тѣхъ поръ, пока синяя бумага не перестала краснѣть отъ дести-

лята. Затѣмъ послѣдній былъ нейтрализованъ содою и выпаренъ на водяной банѣ до суха.

Сухой остатокъ былъ разложенъ  $H_2SO_4$  и подвергнутъ перегонкѣ. На отгонъ, имѣвшій запахъ уксуса, дѣйствовали углекислымъ серебромъ — отфильтровавъ избытокъ послѣдняго, изъ сгущеннаго фильтрата получили длинные игольчатые кристаллы серебряной соли. Анализъ ея далъ слѣдующее:

0,0320 грм. соли дали 0,0210 Ag.

Вычисляется для  $CH_3COOAg$ : Найдено:

Ag = 64,09%. 65,82%.

Такимъ образомъ при окисленіи туйена нами получены нейтральные и кислые продукты.

1. Между нейтральными продуктами оказался упорно противостоящій окисленію туйенъ со свойствами:

	1 окисленіе	2 окисленіе
Точка кипѣнія . . .	147,5°—148,5°	147,5°—151°
Уд. вѣсъ $d_{4}^{20}$ . . . =	0,8219	$d_{4}^{17}=0,8241$
Лучепреломленіе $n_D$ . =	1,44718	1,44722
Удѣльн. вращеніе $[\alpha]_D$ =	+90,81°	+53,24°

т. е. туйенъ съ малымъ удѣльнымъ вѣсомъ, низкой точкой кипѣнія и съ сильнымъ правымъ вращеніемъ. Изъ другихъ продуктовъ обнаруженъ альдегидъ.

2. Изъ кислыхъ продуктовъ выдѣлены кислоты летучія и нелетучія жидкія и твердыя; изъ послѣднихъ особенно характерны кислоты:

а) съ точкой плавленія 146°—147°, такъ называемая туйякамфорная-гомотанцетондикарбоновая.

б) Кислота съ точкой плавленія 140°—141°, такъ называемая  $\alpha$ -танцетогендикарбоновая по Земмлеру.

с) Кислота съ точкой плавленія 116°. 117°, такъ называемая  $\beta$ -танацетогендикарбоновая,

d) Кислота съ точкой плавленія 174°.

e) Жидкія кислоты, содержащія кетонокислоты, изъ которыхъ часть даетъ оксимъ  $\alpha$ -туйякетоновой кислоты.

Изъ летучихъ кислотъ получена изомазляная, уксусная да еще вѣроятно муравьиная.

Въ однихъ изъ вышеперечисленныхъ продуктовъ окисленія туйона сохранилась группировка туйиловыхъ производныхъ, т. е. діагональная связь въ нихъ осталась не тронутой, а въ другихъ она утратилась.

Къ первой группѣ кислотъ относятся: 1) туйякамфорная или гомотанацетондикарбоновая, 2)  $\alpha$ -танацетогендикарбоновая, 3)  $\alpha$ -туйякетоновая.

Ко второй группѣ относятся: 1) летучія кислоты: изомазляная, уксусная и муравьиная; 2) нелетучая твердая кислота съ точкой плавленія 174° (?) и  $\beta$ -танацетогендикарбоновая кислота.

Первую группу кислотъ на основаніи теоретическихъ представленій разныхъ изслѣдователей, основанныхъ на формулахъ строенія туйона, слѣдуетъ принимать за кислоты, содержащія триметиленное или тетраметиленное кольцо въ разномъ положеніи. А такъ какъ важный вопросъ о положеніи діагональной связи въ туйонѣ является до сего времени спорнымъ, то весьма желательно было выяснитъ это экспериментальнымъ путемъ.

Поэтому на всестороннее изслѣдованіе нѣкоторыхъ изъ этихъ кислотъ нами было обращено особенное вниманіе. Прежде всего имѣла значеніе для насъ  $\alpha$ -танацеткетоновая кислота и ближайшій продуктъ дальнѣйшаго ея окисленія —  $\alpha$ -танацетогендикарбо-

новая кислота. Для полученія первой кислоты, какъ извѣстно, служитъ непосредственно туйонъ, (окисленіе его  $\text{KMnO}_4$ ), а для полученія второй существуетъ три способа: 1) Окисленіе  $\alpha$ -туйякетоновой кислоты (Земмлеръ<sup>1)</sup> Валлахъ, 2) Окисленіе сабинола (Фроммъ<sup>2</sup>). 3) Окисленіе сабинена и сабиненкетона (Земмлеръ<sup>3</sup>). Изъ перечисленныхъ способовъ способъ переведенія  $\alpha$ -танацеткетоновой кислоты въ соотвѣтствующую дикарбоновую помимо простоты еще интересенъ тѣмъ, что давалъ возможность попутно провѣрить полученіе кетонокислотъ и ихъ производныхъ, имѣвшихъ, какъ извѣстно, большое значеніе въ дѣлѣ установленія конституціи туйона. Поэтому мы и остановились прежде всего на полученіи исходной  $\alpha$ -кетонкислоты.

#### О к и с л е н і е т у й о н а $\text{KMnO}_4$ .

Для окисленія былъ взятъ туйонъ со слѣдующими свойствами:

Точка кипѣнія при 10 мм. 78°—80°.

Удѣльный вѣсъ  $d_{4}^{18} = 0.9182$

Лучепреломленіе  $n_D = 1.45609$

Молекулярная рефракція  $MR = 45.18$

Удѣльное вращеніе  $[\alpha]_D = + 71.8^{\circ}$

100 граммъ туйона окислялись по Земмлеру 2% растворомъ хамелеона (140 грам.  $\text{KMnO}_4$  на 7 литровъ воды). Окисленіе производилось при обыкновенной температурѣ при постоянномъ взбалтываніи. По окон-

1) Ber. Ber. 25, (1892), 3143. Ber. Ber. 30, (1897), 431.

2) Ber. Ber. 31, (1898), 1125.

3) Ber. Ber. 33, (1902), 2046.

чани реакции, отфильтровавъ перекись марганца, мы извлекали эфиромъ непрореагировавший туйонъ. Точка кипѣнія его: при 87°—110° (большая часть 100°—101°).

$$\text{Удѣльный вѣсъ } d_{17}^{17/4} = 0.9180$$

$$\text{Лучепреломленіе } n_D = 1.45439$$

$$\text{Удѣльное вращеніе } [\alpha]_D = + 72.1^{\circ}$$

Послѣ этого, вытѣснивши свободныя кислоты сѣрной кислотой, мы извлекали ихъ эфиромъ до полного истощенія. По удаленіи растворителя выдѣлилась бѣлая кристаллическая масса, которая была прожата между пропускной бумагой и перекристаллизована изъ горячаго петролейнаго эфира. Выкристаллизовались ромбическія пластинки съ точкой плавленія 74°. Такъ какъ кислота издавала рѣзкій запахъ, то для удаленія летучихъ кислотъ, она была выдержана въ эксикаторѣ надъ известью.

Вся полученная нами кислота, въ количествѣ 85 граммовъ, оказалась  $\alpha$ -туйякетоновой. Определеніе вращенія плоскости поляризаціи дало:

$$S = 0.5135; L (\text{Spir.}) 4.400; t \quad 17^{\circ}$$

$$[\alpha]_D = + 8^{\circ}55'; d = 0.8264; [\alpha]_D = + 206.56^{\circ}$$

По Валлаху + 199°<sup>1)</sup>

Летучая кислота, поглощенная известью при стояніи продуктовъ скисленія въ эксикаторѣ, была выдѣлена тѣмъ же способомъ, который указанъ при окисленіи  $\text{KMnO}_4$  туйена. Анализъ серебряной соли этой кислоты далъ слѣдующее:

$$1) 0.0158 \text{ грм. вещества дали } 0.0100 \text{ Ag} = 63.29\%$$

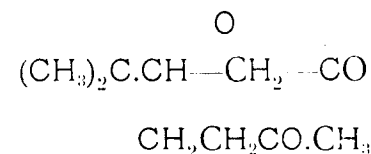
$$2) 0.0448 \text{ грм. вещества дали } 0.0252 \text{ Ag} = 62.94\%$$

$$\text{Вычисляется для } \text{CHCOOAg}: \quad \text{Ag} = 64.09\%$$

1) Lieb. Ann. 336 (1905), 111.

Слѣдовательно, летучая кислота есть уксусная. Этотъ фактъ приобретаетъ особенное значеніе, такъ какъ Землеръ, разбирая формулу строенія туйона Кондакова въ своемъ новомъ классическомъ трудѣ по терпенамъ<sup>1)</sup> въ 7-омъ выпускѣ стр. 294 указываетъ, что танаетонкетокарбоновая кислота необыкновенно постоянна къ окислителямъ и не даетъ уксусной кислоты („bildet keine Essigsäure“).

Изъ свойствъ  $\alpha$ -туйякетоновой кислоты самое важное ея способность превращаться въ метоэтилгептанон-олидъ соединеніе съ совершенно установленнымъ строеніемъ.



Для приготовления олида по рецепту Землера<sup>2)</sup> мы брали 5 граммовъ  $\alpha$ -кетонкислоты и нагрѣвали ее въ продолженіе  $\frac{1}{2}$  часа съ 50 граммами 50% сѣрной кислоты. Жидкость при этомъ окрасилась въ бурый цвѣтъ. Затѣмъ этотъ растворъ былъ разбавленъ 200 граммами воды и обрабатывался животнымъ углемъ для обезцвѣчиванія. При этомъ появилась флуоресценція, которая впрочемъ исчезла при дальнѣйшемъ стояніи. Обезцвѣченный растворъ мы насыщали сѣрнокислымъ аммоніемъ. Жидкость при этомъ сначала стала мутнѣть, а затѣмъ при дальнѣйшемъ пересыщеніи, на поверхности выдѣлилась кашицеобразная кристаллическая масса. Послѣдняя, при прибавленіи хлороформа, въ немъ растворилась, образовавъ тяже-

1) Die Aetherischen Oele, Leipzig. 7 Liefer. 294 l.

2) Ber. Ber. 28, (1895), 1718.

лый нижній слой. Онъ былъ отдѣленъ, профильтрованъ и оставленъ для кристаллизаціи. Выдѣлившіеся кристаллы были перекристаллизованы изъ десятиерного количества горячей воды. Получились большія призмы съ точкой плавленія  $64^{\circ}$ . Вращенія плоскости поляризаціи олидъ не имѣеть. Значить, дѣйствительно, этотъ олидъ получается изъ вышеописанной кислоты. А такъ какъ онъ же образуется и изъ пиноновой кислоты, то этимъ опредѣляется его строеніе.

Окисленіе  $\alpha$ -кетонкислоты 5% растворомъ хамелеона.

Когда обнаружилась прочность  $\alpha$ -кетонкислоты къ слабому (2%) перманганату, то рѣшено было окислить болѣе концентрированнымъ растворомъ того же окислителя. Для этого опыта взяты 15 граммовъ  $\alpha$ -кетонкислоты были переведены въ калиевую соль раствореніемъ ея въ 4% растворъ ѣдкаго калия; затѣмъ этотъ растворъ обрабатывался 5% растворомъ хамелеона. Реакція окисленія не наступала совсѣмъ при  $0^{\circ}$ , при комнатной же темп. происходила очень медленно. Окисленіе продолжалось три дня, причемъ прибавлено хамелеона съ такимъ расчетомъ, чтобы на одну частицу кислоты прихотось три атома O, т. е. на каждый граммъ кислоты 1,71  $\text{KMnO}_4$ . Отфильтровавъ перекись марганца, мы извлекали эфиромъ кислые продукты. Къ удивленію нашему въ продуктѣ извлеченія оказалась весьма значительная часть неизмѣнившейся  $\alpha$ -кетонкислоты, съ точкой плавленія  $74^{\circ}$ , нѣкоторая же часть (0,5) осталась жидкою, выдѣливши впрочемъ черезъ три дня тѣ же кристаллы. Отсюда было ясно,

что подъ вліяніемъ этого окислителя произошло глубокое расщепленіе части  $\alpha$ -кетонкислоты, большая же часть ея осталась неизмѣнившейся. Изъ этихъ продуктовъ расщепленія констатировано присутствіе щавелевой кислоты, которая, какъ трудно растворяющаяся въ эфирѣ, осталась въ водномъ растворѣ послѣ извлеченія всей  $\alpha$ -кетонкислоты. Для изолированія ея водный растворъ былъ нейтрализованъ содою и выпаренъ до суха. Сухой остатокъ многократно извлекался спиртомъ. Затѣмъ, по удаленіи растворителя, остатокъ растворялся въ маломъ количествѣ воды, подкислялся сѣрной кислотой и выбалтывался эфиромъ. Но такъ какъ въ эфирѣ ничего не перешло, то мы пробовали извлекать спиртомъ, причемъ получена густая буроватая масса: изъ нея были выдѣлены кристаллы, легко растворимые въ водѣ и спиртѣ. Водный растворъ этихъ кристалловъ, нейтрализованный амміакомъ, далъ по прибавленіи хлористаго кальція бѣлый кристаллическій осадокъ, нерастворимый въ уксусной кислотѣ, что безъ сомнѣнія указываетъ на щавелевую кислоту.

Изъ густой массы, послѣ отдѣленія кристалловъ щавелевой кислоты, выдѣлились кристаллики формы мальтійскаго креста. Въ виду ихъ ничтожнаго количества, они не были нами изслѣдованы.

Обработка  $\alpha$ -кетонкислоты КОН.

Уже установлено, что  $\alpha$ -туйякетонвая кислота изомеризуется подъ вліяніемъ простого нагреванія и подъ вліяніемъ минеральныхъ кислот<sup>1)</sup> въ  $\beta$ -кис-

1) Землеръ. Вег. Вег. 30. (1897), 433.

лоту. Очень интересно также было прослѣдить, какъ измѣняется  $\alpha$ -кислота подѣ влияніемъ щелочей. Съ этой цѣлью  $\alpha$ -кислота съ описанными уже свойствами нагрѣвалась съ 10% КОН при 100° въ продолженіе трехъ часовъ. Продуктъ реакціи послѣ подкисленія былъ выболтанъ эфиромъ. Черезъ нѣкоторое время изъ густой массы выдѣлились кристаллы, которые послѣ обычной обработки представляли и по внѣшнему виду, и по другимъ физическимъ свойствамъ неизмѣнившуюся  $\alpha$ -кетоннокислоту.

Точка плавленія ея 74°. Опредѣленіе вращенія плоскости поляризаціи дало:

$$S=0,1783; L(\text{Spir.}) 3,105; t. 17^{\circ}$$

$$[\alpha]_D + 4^{\circ}47'; d = 0,8195; [\alpha]_D + 213,88^{\circ}.$$

Изъ пластинокъ, служившихъ для отдѣленія кристалловъ, была извлечена жидкая кислота, которая спустя полутора мѣсяца почти на цѣлю застыла въ кристаллическую массу, изъ которой выдѣлено новое количество  $\alpha$ -кетоннокислоты съ описанными свойствами. Послѣ этого осталось весьма малое количество жидкаго вещества, которое тоже начало образовывать кристаллики.

Изъ этого слѣдуетъ, что подѣ влияніемъ щелочи въ приведенныхъ условіяхъ изомеризація не наступаетъ. Это необходимо было выяснитъ, чтобы судить, какъ относится  $\alpha$ -кетоннокислота при операціяхъ изслѣдованія щелочныхъ продуктовъ окисленія туйена.

#### Окисленіе сабинола.

Для полученія въ большихъ количествахъ  $\alpha$ -танацетогендикарбоновой кислоты, мы рѣшили для

первыхъ опытовъ приготовить ее окисленіемъ сабинола по Фромму. При этомъ намъ пришлось встрѣтиться съ двумя препятствіями: во-первыхъ, было весьма трудно получить сабиноль съ постоянной точкой кипѣнія 208°—209°; во-вторыхъ, выходъ танацетогендикарбоновой кислоты былъ далеко не теоретической, какъ говоритъ о томъ Фроммъ, напротивъ весьма незначительный — около 10%.

Свойства сабинола, взятаго въ реакцію.

	нашъ	Фрома Землера
Точка кипѣнія . . . . .	208°—215°	208°—209°
Удѣльный вѣсъ . . . . .	$d_{18}^{18} = 0,9407$	$d_{20}^{20} 0,9432$
Лучепреломленіе . . . . .	$n_D = 1,48823$	1.488
М. Р. найдено . . . . .	46,68	46.48
Удѣльное вращеніе . . . . .	+ 7,56°	—

Окисленіе сабинола производилось 5% растворомъ хамалеона при 0°, причемъ растворъ прибавлялся до тѣхъ поръ, пока не перестало наступать обезцвѣчиваніе. Продукты окисленія обрабатывались по Фромму сѣрнистымъ газомъ до полного раскисленія перекиси марганца. Изъ прозрачнаго раствора затѣмъ извлекались кислые продукты.

Этотъ способъ не имѣетъ никакихъ удобствъ такъ какъ лишь усложняетъ полученіе продуктовъ окисленія, кромѣ того онъ почти исключаетъ возможность выдѣленія могущихъ присутствовать нейтральныхъ продуктовъ окисленія. Поэтому мы, убѣдившись въ нераціональности этого метода обработки, при повторномъ опытѣ окисленія поступали иначе, а именно — по отдѣленіи перекиси марганца удаляли сначала нейтральные продукты, затѣмъ, подкисливъ сѣрною кислотой, извлекали кислые. Когда кис-

\*) Ber. Ber. 31. (1898), 1125.

лые продукты закристаллизовались, они были размазаны на пластинки для отдѣленія отъ жидкихъ. По отдѣленіи кристаллической части, она была перекристаллизована изъ воды; выдѣлилась въ видѣ пластинокъ, потомъ была еще разъ перекристаллизована изъ слабого спирта, получились хорошо образованные призматическіе кристаллы съ описанными уже свойствами  $\alpha$ -танацетогендикарбоновой кислоты. Но такъ какъ этотъ способъ полученія дикарбоновой кислоты оказался неудобнымъ, то она для послѣдующихъ опытовъ готовилась изъ  $\alpha$ -кетоникислоты по Земмлеру.

#### $\alpha$ -Танацетогендикарбоновая кислота.

Вышеописанная  $\alpha$ -кетоникислота служила намъ для полученія  $\alpha$ -дикарбоновой кислоты. Для этого эта кислота было окислена  $\text{NaBrO}$ , по рецепту Землера (1), а именно: на 60 грамм. кислоты, растворенной въ 260 граммахъ 4%  $\text{NaOH}$  дѣйствовали растворомъ, состоящимъ изъ 155,0 брома и 2060 к. с. 4%  $\text{NaOH}$ . Когда весь растворъ былъ прилитъ, то спустя полчаса мы выбалтывали эфиромъ имѣющій образоваться бромформъ, который, дѣйствительно и былъ выдѣленъ. Подкисливъ затѣмъ остатокъ разведенной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , мы извлекали эфиромъ кислоту. По удаленіи растворителя, выкристаллизовалась кислота, которая судя по формѣ кристалловъ — призмы, точкѣ плавленія и по оптической дѣятельности есть дѣйствительно  $\alpha$ -танацетогендикарбоновая. Выходъ ея почти количественный.

#### Обработка $\alpha$ -танацетогендикарбоновой кислоты бромистымъ водородомъ.

Мы уже выше сказали, что эта кислота содержитъ діагональную связь. Чтобы опредѣлить поло-

1) Ber. Ber. 25 (1892), 3348.

женіе ея въ этой кислотѣ, а слѣдовательно и въ туйонѣ, мы произвели съ этой кислотой рядъ опытовъ обработки ея бромистымъ водородомъ и сѣрной кислотой.

1) 1.5 грамма танацетогендикарбоновой кислоты были помѣщены въ запаянную трубку съ 20 к. с. пересыщенного бромистаго водорода и нагрѣты въ продолженіе 7 часовъ при  $100^\circ$ . Содержимое трубки при этомъ побурѣло. Оно было неоднократно извлекаемо эфиромъ, причемъ въ послѣдній перешло вмѣстѣ съ бромистымъ водородомъ нѣкоторое количество бурога, некристаллизующагося вещества. Затѣмъ изъ остатка отъ извлечения были отогнаны на голомъ огнѣ бромистый водородъ, а вмѣстѣ съ нимъ и другіе летучіе продукты. Остатокъ отъ перегонки былъ нейтрализованъ содою, причемъ легко летучіе продукты, увлекаемые выдѣляющейся углекислотой, были улавливаемы въ сильно охлаждаемомъ приѣмникѣ. Въ послѣдній перешло нѣсколько капель жидкости, которая, какъ показала реакція съ анилиномъ и спиртовымъ ѣдкимъ калиемъ, содержала бромформъ. Затѣмъ нейтральный продуктъ былъ выпаренъ на водяной банѣ, сухая масса, содержащая натріевыя соли бромистоводородной и вновь образовавшейся кислотъ, была извлекаема безводнымъ спиртомъ при нагрѣваніи. Бромистый натрій былъ отдѣляемъ на основаніи трудной его растворимости въ спиртѣ. Остатки же послѣ извлечения, содержащіе нѣкоторое количество натріевой соли нашей кислоты, были собраны, растворены въ маломъ количествѣ воды и слабо подкислены фосфорной кислотой; выдѣлившаяся кислота была извлечена эфиромъ. По удаленіи послѣдняго получилась густая масса, въ которой спустя недѣлю появились отдѣльные кристаллики. Эта масса

была обработана водою, причемъ нѣкоторая (весьма малая) часть осталась не растворившеюся; она была отфильтрована. Часть, растворившаяся въ водѣ, была поставлена подъ эксикаторъ, но даже спустя полгода она осталась жидкою. Былъ обработанъ аналогичнымъ образомъ и дестиллятъ, содержащій  $\text{HBr}$ , т. е. въ тѣхъ же условіяхъ, что и неперегнавшійся остатокъ. Онъ былъ нейтрализованъ содою. Натріевыя соли извлекались также спиртомъ. Затѣмъ вытяжки, послѣ удаления спирта, подкислялись фосфорной кислотой и извлекались эфиромъ. Въ послѣдней перешла бурая масса, выдѣлившаяся при стояніи кристаллики (весьма мало).

Эта масса была растворена въ водѣ, отфильтрована отъ незначительной части нерастворившагося остатка и оставлена подъ эксикаторомъ, но осталась, не смотря на продолжительное стояніе, жидкою. Здѣсь, значитъ, получился продуктъ, состоящій изъ бромформа (?) и веществъ кислотнаго характера, но въ виду того, что твердыхъ кислотъ получено весьма незначительное количество, большая же часть состоитъ повидомому, изъ продуктовъ измѣненія дальнѣйшее изслѣдованіе представлялось не возможнымъ. Поэтому при повтореніи этого опыта, мы для удаления  $\text{HBr}$  нагрѣвали на водяной банѣ, прибавляя время отъ времени воды, но и послѣ такой обработки, не смотря на продолжительное стояніе, не получилось большого (относительно) количества кристаллическаго продукта, да кромѣ того вещество содержало бромпродуктъ, который, разлагаясь, способствовалъ образованію новыхъ продуктовъ.

Чтобы убѣдиться, не представляетъ ли наше вещество какого-либо индивидуальнаго бромпро-

дукта, въ немъ было опредѣлено количество галоида. 0,105 вещества дали  $\text{AgBr}$  0,013 т. е. 0,523% брома.

Изъ этого анализа видно, что продуктъ содержалъ, по всей вѣроятности, какъ примѣсь, слѣды бромистоводороднаго соединенія, еще не разложившагося.

Видя, что описанные методы обработки продукта, полученнаго дѣйствіемъ  $\text{HBr}$  на танацетогендикарбоновую кислоту, не вполне цѣлесообразны для полученія первыхъ продуктовъ реакціи, мы при повторныхъ опытахъ остановились на иномъ способѣ изолированія продуктовъ отщепленія бромистаго водорода. Первоначальный продуктъ обработки выпаривался на водяной банѣ для удаления бромистаго водорода, но такъ какъ при этомъ все же оставалось большое количество бромпродукта, то онъ обрабатывался избыткомъ уксусносеребряной соли. Выдѣлившееся бромистое серебро отфильтровывалось, фильтратъ же, содержащій кромѣ свободной кислоты еще нѣкоторое количество уксусносеребряной соли, былъ для разложенія послѣдней обработанъ сѣрководородомъ. Отфильтровавъ сѣрнистое серебро, мы нагрѣвали фильтратъ на водяной банѣ для удаления сѣрководорода и отчасти для сгущенія раствора образовавшихся кислотъ. Затѣмъ мы извлекали свободную кислоту эфиромъ. Полученная сиропобразная масса, спустя недѣлю, начала выдѣлять кристаллическія иголки. Они были отдѣлены отъ жидкой части и перекристаллизованы изъ спирта образовались длинные игольчатые кристаллы, на видъ не вполне однородные, съ точкой плавленія  $90^{\circ}$ — $100^{\circ}$ . Послѣ повторныхъ перекристаллизацій точка плавленія повысилась до  $100^{\circ}$ — $102^{\circ}$ . Будучи перекристаллизованы изъ уксус-

ной кислоты, кристаллы обнаружили двойную форму, а именно призматическія иголки и пластинки съ тою же точкой плавленія. Кислота легко растворима въ горячей водѣ, трудно въ холодной. Она оптически не дѣятельна.

При приготовленіи этой кислоты въ другой разъ, мы нѣсколько упростили методъ полученія ея, а именно: профильтрованный водной растворъ ея (послѣ удаленія HBr и Ag) былъ поставленъ надъ известью въ разрѣженномъ пространствѣ для непосредственной кристаллизаціи и дѣйствительно, спустя недѣлю, стали появляться игольчатые кристаллы. По прошествіи еще нѣсколькихъ дней, почти вся масса закристаллизовалась. Эта кристаллическая масса послѣ отдѣленія жидкой части была перекристаллизована изъ уксусной кислоты, причемъ получены кристаллы такихъ же свойствъ, какъ описанные выше.

Кислота съ точкой плавленія 102°.

Основность этой кислоты была опредѣлена титрованіемъ, которое велось въ различныхъ температурныхъ условіяхъ — одно титрованіе, прямое, при комнатной температурѣ, второе — обратное, послѣ предварительнаго кипяченія въ продолженіе получаса съ избыткомъ  $\frac{1}{10}$  нормальной щелочи.

Первое титрованіе дало:

0.0257 грм. кислоты потребовали 1.4 к. с.  $\frac{1}{10}$  КОН.  
Теорія для  $C_9H_{14}O_4$  (2 м. КОН) 2,7 к. с.  $\frac{1}{10}$  КОН.

Второе обратное титрованіе дало:

0,0296 грм. кислоты потребовали 3,3 к. с.  $\frac{1}{10}$  КОН.  
Теорія для  $C_9H_{14}O_4$  (2 м. КОН) 3.19 к. с.  $\frac{1}{10}$  КОН.

Для дальнѣйшей характеристики кислоты были приготовлены обработкой соответствующими углекислыми солями серебряная и баріевая ея соли. Обѣ эти соли легко растворяются въ водѣ. Кристаллизуются въ маленькихъ иголочкахъ, образующихъ иногда снопы. Соли очень постоянны. Анализъ серебряной соли далъ слѣдующее:

Найдено:

- 1) 0.0741 грм. соли дали Ag 0.0205. Ag = 36.16%
- 2) 0.0842 грм. соли дали Ag 0.0305. Ag = 36.22%

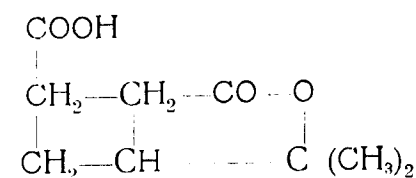
Вычисляется для  $C_9H_{13}O_4Ag$ . Ag = 36.86%

Баріевая соль была высушена при 110°. Затѣмъ разлагалась 50%  $H_2SO_4$  при медленномъ испареніи въ муфелѣ. Для окончательнаго очищенія она сплавлялась со смѣсью азотнокислаго и сѣрно-кислаго аммонія. Анализъ далъ слѣдующее:

0.1108 грм. потеряли  $H_2O$  при 110° 0.0098, т. е. 8.93%  
0.1010 грм. соли дали  $BaSO_4$  0.0449.

Вычисляется для  $(C_9H_{13}O_4)_2Ba$ : Найдено:  
Ba = 27,10% 26,17%

Описываемая кислота, судя по всѣмъ вышеприведеннымъ свойствамъ, есть одноосновная кислота, при кипяченіи съ КОН гидратирующаяся. Значитъ, она представляетъ ангидридокислоту и есть вѣроятно, гомотерпениловая<sup>1)</sup> кислота строенія:



1) Bayer. Ber. Ber. 29. (1896), 26, 326. Вагнеръ Ber. Ber. 29, (1896), 883.

На лактонный характеръ ея указываетъ отчасти приведенное выше отношеніе ея къ щелочи. Итакъ при обработкѣ  $\alpha$ -танацетогендикарбоновой кислоты  $\text{HBr}$  образуется гомотерпениловая кислота; это вытекаетъ изъ опытовъ титрованія, а также изъ отношеній ея къ растворителямъ. Впрочемъ и противъ допущенія образованія одной изъ пионовыхъ кислотъ нѣтъ основаній, ибо въ условіяхъ обработки танацетогендикарбоновой кислоты  $\text{HBr}$  могла имѣть мѣсто перегруппировка триметиленнаго кольца въ тетраметиленное.

#### Жидкая кислота.

Ея оказалось 90% всего количества продукта обработки танацетогендикарбоновой кислоты  $\text{HBr}$ . Титрованіе ея въ вышеописанныхъ условіяхъ дало слѣдующее:

- 1) 0.0995 грм. кислоты потребовали на холодѣ 5.3 к. с.  $\frac{1}{10}$  КОН. Теорія для  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$  10.71 к. с.  $\frac{1}{10}$  КОН.
- 2) 0.0860 грм. кислоты при обратномъ титрованіи послѣ кипяченія потребовали 10.2 к. с.  $\frac{1}{10}$  КОН. Теорія для  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$  . . 9.24 к. с.  $\frac{1}{10}$  КОН.

Кислота оптически недѣятельна. Она легко растворима въ водѣ, также спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ и бензолѣ.

Для дальнѣйшей характеристики жидкой кислоты были приготовлены изъ нея баріевая и серебряная соли. Баріевая соль представляетъ гуммиобразную массу, легко растворимую въ водѣ. Серебряная соль - аморфную массу довольно не постоянную, легко растворимую въ водѣ.

Анализъ баріевой соли далъ слѣдующее:  
0,2265 грм. потеряли  $\text{H}_2\text{O}$  при  $110^\circ$  0.0051, т. е. 1,9%  
0.2514 грм. соли дали  $\text{BaSO}_4$  0,1100  
Вычисляется для  $(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4)_2\text{Ba}$ : Найдено:  
Ba = 27.10% 25,75%

Анализъ серебряной соли далъ:  
0.0849 грм. соли дали Ag 0.0312

Вычисляется для  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Ag}$ : Найдено:  
Ag = 36,86% 36,74%

По всей вѣроятности жидкая кислота представляетъ изомеръ твердой кислоты, плавящейся при  $102^\circ$ , или же оксикислоту.

Обработка кислоты съ т. пл.  $141^\circ$   
сѣрной кислотой.

Съ цѣлью выяснитъ изомеризацію этой кислоты подѣ влияніемъ другихъ кислотъ, она была обработана въ различныхъ условіяхъ сѣрной кислотой. Для одного опыта было взято десятикратное количество 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагрѣвалось на водной банѣ въ продолженіе полчаса. Кислота растворилась вполнѣ въ сѣрной кислотѣ безъ всякой окраски. Извлеченной изъ раствора продуктъ, судя по точкѣ плавленія ( $140^\circ$ ), а также оптической дѣятельности, представлялъ неизмѣнившуюся  $\alpha$ -танацетогендикарбоновую кислоту.

При другомъ опытѣ мы нагрѣвали въ такихъ же отношеніяхъ съ кислотой такой же крѣпости, но при температурѣ  $140^\circ$  въ масляной банѣ. Извлеченный эфиромъ продуктъ представлялъ густую свѣтлобурую жидкость, которая спустя мѣсяць стала выдѣлять кристаллы. Они, отдѣленные отъ жидкой части и перекристаллизованные, плавятся  $140^\circ$  и судя по формѣ кристалловъ

представляютъ тоже неизмѣнившуюся  $\alpha$ -танацетогендикарбонную кислоту.

Жидкій продуктъ изслѣдованъ пока не былъ.

#### Окисленіе туйона бромноватистымъ натріемъ.

Чтобы закончить эту группу кислотъ, остается разсмотрѣть послѣднюю изъ нихъ двухосновную кислоту — туйякамфорную. Въ этой кислотѣ, какъ и въ предшествующихъ, какъ и въ камфорной кислотѣ осталась діагональная связь нетронутой, поэтому, для дополненія предшествующихъ данныхъ о строеніи туйиловой группы, она имѣетъ серьезное значеніе.

Изъ литературной части мы видѣли, что при окисленіи туйона бромноватистой щелочью получается въ зависимости отъ условій то танацетоновая кислота жидкая (Земмлеръ<sup>1)</sup>), то туйякамфорная съ точкой плавленія 146° (Валлахъ<sup>2)</sup>).

Съ цѣлю установить эти условія, а также и получить въ большихъ количествахъ туйякамфорную кислоту, кстати сказать, почти совсѣмъ неизслѣдованную, мы и произвели окисленіе туйона въ условіяхъ Валлаха. Окисленіе производилось такъ: на 30 граммовъ туйона дѣйствовали 70 граммами брома, растворенными въ 1250 к. с. 4% NaOH. Должно сказать, что Валлахъ не указалъ точно условій окисленія, сказавъ лишь, что туйонъ оставлялся „in Berierung mit NaBrO“ въ продолженіе двухъ недѣль. Посему мы производили окисленіе въ различныхъ условіяхъ. Такъ одну порцію

1) Ber. Ber. 24, (1892), 3344.

2) Lieb. Ann. 972, (1893), 190.

оставили при помѣшиваніи въ продолженіе указаннаго срока. Другая была взболтана и оставлена при спокойномъ стояніи. Третья порція туйона была осторожно прибавлена къ NaBrO и оставлена въ покоѣ. Часть порціи туйона въ первой и второй стеклянкѣ осѣла сразу на дно. Съ теченіемъ времени нижній слой увеличивался и черезъ недѣлю весь туйонъ осѣлъ въ обѣихъ порціяхъ на дно въ видѣ бурыхъ маслянистыхъ капель. Въ третьей стеклянкѣ (реакція при спокойномъ стояніи) спустя 12 часовъ стали опускаться на дно безцвѣтныя легкія кристаллическія иголки. Количество ихъ по мѣрѣ стоянія понемногу увеличивалось. Эти кристаллы были отдѣлены отъ жидкости и высушены. Плавятся они 90°. Весьма летучи. Запаха камфорнаго. Вращенія не имѣютъ; легко возгоняются. Послѣ возгонки точка плавленія осталась прежняя 90°. Былъ опредѣленъ въ нихъ бромъ какъ въ невозогнанномъ, такъ и въ сублимированномъ веществѣ:

- 1) 0.0840 грм. вещества дали 0.1680 AgBr, т. с. — 85.07% брома.
- 2) сублимированный: 0.555 грм. вещ. дали 1.0860 AgBr., т. с. 83.14% брома.

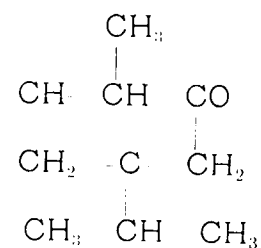
Что это за бромпродуктъ, мы сказать опредѣленно пока не можемъ, тѣмъ болѣе что подобнаго явленія не у кого до насъ не наблюдалось. Во всякомъ случаѣ это не бромал-гидратъ, такъ какъ и точка плавленія и отношеніе къ ѣдкой щелочи этого не допускаютъ. При нагрѣваніи съ ѣдкой щелочью не образуется и слѣдовъ бромформа.

По отдѣленіи кристалловъ изъ воднаго раствора было извлечено эфиромъ сначала нейтральное веще-

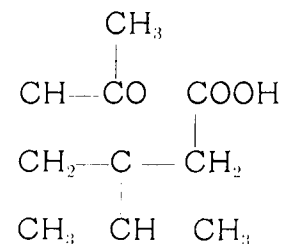
ство, состоящее почти исключительно из туйона. Затѣмъ растворъ, содержащій кислые продукты окисленія, былъ подкисленъ сѣрной кислотой и извлекался до полного истощенія эфиромъ. Спустя нѣсколько дней изъ продукта извлеченія стали выдѣляться кристаллы, которые были отжаты на пластинкахъ и перекристаллизованы изъ слабого спирта; плавятся 134°. Послѣ перекристаллизаціи т. пл. повысилась до 138°.

Изъ пластинокъ, послѣ отдѣленія кристаллическаго вещества, было выдѣлено большое количество жидкаго продукта. Онъ остался жидкимъ даже послѣ двухмѣсячнаго стоянія подъ эксикаторомъ. Изслѣдованіе всѣхъ этихъ веществъ продолжается.

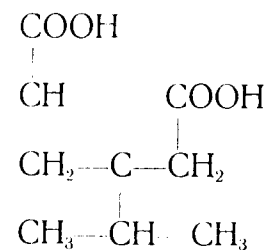
Переходя къ рассмотрѣнію строенія кислотъ, полученныхъ мною при окисленіи туйона, долженъ указать, что дѣйствительно изъ него, какъ предвидѣлось, получились при окисленіи тѣ же самыя кислоты, которыя были получены другими изслѣдователями изъ туйона, а съ другой стороны долженъ прибавить къ этому, что мною было уже приведено въ исторической части. Тамъ уже было указано, что, какъ для исходной кислоты  $\alpha$ -танацеткетоновой, а также и для дальнѣйшихъ продуктовъ ея окисленія различными изслѣдователями предлагались различныя формулы строенія въ зависимости отъ руководящихъ взглядовъ на строеніе самого туйона. Изъ этихъ формулъ строенія многія, какъ несоотвѣтствующія суммѣ имѣющихся теперь фактовъ, оставлены (Валлаха, Землера, Землера — Фрома, Вагнера, Брюля) и лишь считается общепринятой теперь формула строенія туйона, предложенная Землеромъ въ 1900 г. (Ber. 33, 277 и 2454).



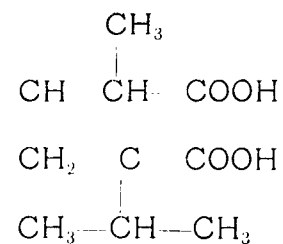
На основаніи этой формулы  $\alpha$ -кетоникислотѣ придается слѣдующее строеніе:



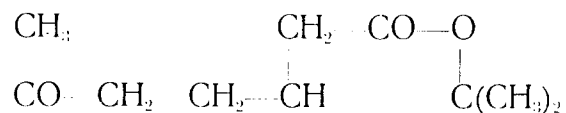
$\alpha$ -танацетогендикетоновой:



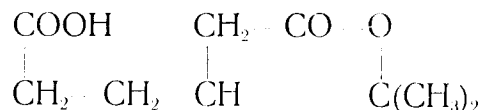
туйякамфорной:



Съ приведеннымъ строеніемъ  $\alpha$ -кетонкислоты прежде всего не согласуется ея превращеніе въ метоэтилгептанолидъ, строеніе котораго прочно установлено на основаніи строенія терпинеола <sup>1)</sup>:



Со строеніемъ туйона Землера не согласуется также и превращеніе  $\alpha$ -дикарбоновой кислоты въ гомотерпениловую (или въ пиноновую) кислоту подъ влияніемъ бромистоводородной кислоты. Строеніе этой кислоты, вытекающее изъ строенія пинена и терпинеола слѣдующее:



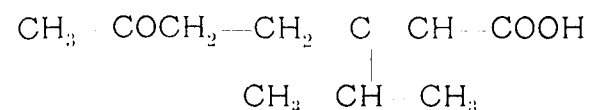
Слѣдовательно при разверзаніи діагональной связи въ упомянутыхъ кислотахъ подъ влияніемъ гидратации гидроксилъ становится въ изопропильную группу боковой цѣпи, а не въ кольцо, какъ бы слѣдовало при правильности строенія туйона Землера, и притомъ это происходитъ совершенно въ такомъ же порядкѣ, какъ и въ пиненной группѣ. Къ сожалѣнію у меня въ данную минуту еще нѣтъ фактовъ относительно туйякамфорной кислоты, но все же я думаю, что и тамъ разверзаніе діагональной связи идетъ въ томъ же направленіи.

Дальнѣйшимъ подтвержденіемъ только что высказанныхъ соображеній, говорящихъ не въ пользу строенія туйона Землера, а слѣдовательно и туйеновъ, является строеніе второй группы кислотъ

1) Ber. Ber. 28, (1895), 1781; 2141.

$\beta$ -танацеткетонной кислоты, летучихъ кислотъ и кислоты съ т. пл. 174°.

Такъ  $\beta$ -танацеткетонная кислота, полученная Землеромъ, Валлахомъ и изученная Тиманомъ-Землеромъ есть непредѣльная кислота

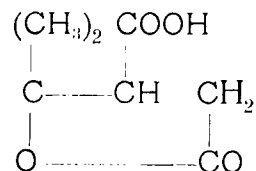


Она при окисленіи въ дальнѣйшемъ даетъ, какъ показали Землеръ-Валлахъ соответствующую дикарбоновую кислоту, нами полученную при окисленіи туйена. Образованіе этой кислоты обязано наличности условій для превращенія или  $\alpha$ -кетонкислоты въ  $\beta$  и окисленія этой далѣе въ  $\beta$ -дикарбоновую, или превращенію  $\alpha$ -дикарбоновой кислоты въ  $\beta$ ; которое изъ условій здѣсь было, съ опредѣленностью сказать нельзя.

Что же касается механизма образованія  $\beta$ -кислоты изъ  $\alpha$ , вѣроятно, онъ отвѣчаетъ превращенію дигидрокарвона въ карвенонъ, ибо вѣдь извѣстно, что  $\alpha$ -кетонкислота при нагрѣваніи безъ воды, или же въ водномъ растворѣ превращается въ  $\beta$ -кислоту, очевидно, черезъ какія-то промежуточные, еще неизолированныя соединенія. Строеніе  $\beta$ -дикарбоновой кислоты, если только оно вѣрно, установленное Землеромъ, ничуть не подтверждаетъ, въ силу вышеуказанной аналогіи, предложенное Землеромъ для туйона строеніе, какъ противорѣчащее всѣмъ вышеприведеннымъ фактамъ.

Что касается образованія летучихъ кислотъ и альдегида изъ туйена, то они суть продукты дальнѣйшаго окисленія кетонкислотъ.

Наконецъ изъ продуктовъ, полученныхъ при окисленіи туйена, выдѣлена кислота, съ т. пл. 174° кислота теребиновая (?) т. е. лактонъ-оксиизопротипиантарной или діатеребиновой кислоты. Кислота эта, вѣроятно, образовалась при постепенномъ окисленіи и гидратации одной изъ вышеупомянутыхъ въ первой группѣ кислотъ, напр, α-кетоникислоты, α-дикарбоновой кислоты, или же туйякамфорной. Строение этой кислоты,



доказанное уже давно Fittig'омъ<sup>1)</sup> и подтвержденное синтезами Блеза<sup>2)</sup> говоритъ опять таки за то, что въ туйенѣ находится діагональная связь, при разверзаніи дающая соединеніе, содержащее гидроксилъ въ изопротипиловой группѣ, что также противорѣчитъ формулѣ Землера.

Суммируя всѣ эти факты мы приходимъ къ выводу, что строение для туйона и его дериватовъ, предложенное Землеромъ и защищаемое имъ въ настоящее время „die Aetherischen Öle“. Leipzig 1906. VII Lief., не соотвѣтствуетъ фактамъ, какъ уже было указано Кондаковымъ еще въ 1902 году, и какъ разъ соотвѣтствуетъ формулѣ, предложенной этимъ послѣднимъ изслѣдователемъ.

Переходя теперь къ строенію самого туйена по даннымъ окисленія его, мы видимъ прежде всего, что онъ состоитъ по крайней мѣрѣ изъ смѣси двухъ углеводородовъ, изъ которыхъ одинъ окисляется гораздо скорѣе, чѣмъ другой. А такъ какъ этотъ по-

1) An. 226, 363, 1884.  
2) CR. 126, 349, 1898.

слѣдній, имѣетъ правое вращеніе, то легко-окисляющаяся часть или не имѣла вращенія, или же была съ лѣвымъ вращеніемъ. Судя по вышеприведенному анализу и тотъ, и другой туйенъ имѣютъ діагональную связь, т. е. представляютъ въ главной своей массѣ бициклическій туйенъ, о которомъ я считаю умѣстнымъ здѣсь сдѣлать слѣдующія историческія справки, дополняющія уже ранѣе приведенныя.

Этотъ углеводородъ былъ впервые полученъ ксантогеновымъ методомъ, а затѣмъ и методомъ Гофмана Чугаевымъ. Первые изслѣдованія его физическихъ свойствъ, выяснившія его отличіе отъ изотуйена Валлаха-Землера, привели Чугаева къ признанію его за бициклическій углеводородъ со строеніемъ, отвѣчающимъ туйону Землера. При этомъ однако Чугаевъ считалъ новый туйенъ химически однороднымъ, находя „мало вѣроятнымъ“ отщепленіе отъ туйиловаго спирта воды въ двухъ направленіяхъ<sup>1)</sup>.

Получивъ годъ спустя тотъ же туйенъ способомъ Гофмана и доказавъ его сходство съ первымъ углеводородомъ, за исключеніемъ небольшого различія во вращеніи, Чугаевъ, не приписывая этому различію никакого существеннаго значенія, еще настойчивѣе сталъ указывать на преимущества ксантогеноваго метода предъ другими, какъ дающаго однородные по строенію углеводороды. Различіе же оптическихъ свойствъ при тождествѣ строенія объясняетъ оптической изомеризацией, обязанной температурнымъ условіемъ, т. к. температура повышается въ концѣ реакціи разложенія ксантогената до 190°—215°. Дѣйствительно состоящая отъ раз-

1) Ж. Р. ф. X. О-ва. 32. (1900), 359.

женія ксантогенатъ, при дальнѣйшемъ нагрѣваніи безъ очищенія, далъ углеводородъ  $151^{\circ} - 153^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D = +21,83$ . Причину образованія этихъ двухъ туйеновъ  $\alpha$ -лѣваго и  $\beta$ -праваго Чугаевъ объясняетъ вполнѣдствіи тѣмъ, что туйиловый спиртъ состоялъ изъ двухъ стереоизомеровъ неодинаковой прочности, дающихъ различнаго вращенія туйены. Слѣдовательно о структурномъ различіи  $\alpha$  и  $\beta$  туйеновъ Чугаева совершенно не было опять тогда рѣчи, съ чѣмъ соглашались такіе опытные изслѣдователи, какъ Вагнеръ и Марковниковъ, принявъ увѣренія Чугаева на вѣру. Такъ дѣло обстояло до ноября 1902 г, когда стали появляться изслѣдованія, говорившія противъ преимуществъ ксантогеноваго метода.

Такъ въ началѣ 1903<sup>1)</sup> года было нашей лабораторіей обнаружено, что приготовленный ксантогеновымъ методомъ борниленъ оказался неоднороднымъ химически, вопреки мнѣнію Чугаева. Отсюда былъ сдѣланъ Кондаковымъ выводъ, что ксантогеновый методъ, какъ не дающій и въ другихъ случаяхъ однородныхъ химически и оптически углеводородовъ, не имѣетъ тѣхъ идеальныхъ особенностей, какія ему приписываетъ Чугаевъ и другіе изслѣдователи. Это заключеніе было встрѣчено Чугаевымъ полнымъ недоувѣріемъ „допускать что-либо подобное пока преждевременно“ пишетъ онъ<sup>2)</sup>. Въ отвѣтъ на это является наша съ Кондаковымъ<sup>3)</sup> статья, въ которой мы даемъ новыя неопровержимыя доказательства неоднородности туйена Чугаева не только въ химическомъ отношеніи, но и въ оптическомъ. Здѣсь было вторично указано, что кате-

1) Journ. f. prakt. Chem. (2), 67, (1903), 280, январь.

2) Ж. Р. Х. Ф. Об. 35, (1903), 439, апрѣль.

3) Journ. f. prakt. Chem. (2), 67, 1903, 573, апрѣль.

горическія утвержденія Чугаева противорѣчатъ фактамъ и не имѣютъ значенія. Съ этого то момента Чугаевъ отказался отъ всѣхъ прежнихъ своихъ положеній, какъ видно изъ появившейся потомъ диссертациі его<sup>1)</sup>. Съ этого момента онъ, вопреки ранѣе высказаннымъ положеніямъ, допускаетъ уже образованіе изъ ксантогенатовъ смѣси углеводородовъ неоднородныхъ оптически и химически, допускаетъ отпаденіе частицъ воды въ двухъ направленіяхъ, допускаетъ образованіе стереоизомерныхъ ксантогенатовъ изъ спиртовъ, припомнивъ только теперь взгляды, высказанные Земмлеромъ<sup>2)</sup> еще въ 1901 г. о цисъ и трансъ изомеріи; и наконецъ, когда Вагнеръ<sup>3)</sup> доказалъ изомеризацію самихъ вторичныхъ спиртовъ, при переходѣ ихъ въ алкоголяты, въ третичные, и съ этимъ въ послѣдствіи соглашается. Однимъ словомъ Чугаевъ призналъ наконецъ всѣ доводы Кондакова, приписывая однако чужіе результаты себѣ. Нетрудно было послѣ всего этого вывести теоретически безъ всякихъ фактическихъ обоснованій, съ большими оговорками, строеніе для двухъ возможныхъ туйеновъ изъ туйиловаго спирта, допуская для строенія туйона формулу Земллера, что имъ и сдѣлано на стр. 170 и 171 его диссертациі. Здѣсь совершенно невѣрно онъ принялъ, что непрочный ксантогеновый эфиръ даетъ  $\beta$ -туйенъ, а прочный  $\alpha$ , т. е. какъ разъ обратно тому, что было вышеуказано. Несмотря на все это, Чугаевъ однако не отказался отъ своего прежняго мнѣнія, считать ксантогеновый методъ какимъ то такимъ, который по преимуществамъ стоитъ особнякомъ. А на самомъ дѣлѣ

1) Москва, 1903.

2) Ber. Ber. 34, (1901), 719.

3) Ж. Ф. Х. О. 35, (1901), 531.

онъ занимаетъ, какъ Кондаковъ уже указалъ, въ ряду другихъ то же положеніе, какъ всѣ другіе, и что изслѣдованія Чугаева явились лишь дополненіемъ и частнымъ случаемъ обширныхъ изслѣдованій нашей лабораторіи надъ вторичными гидроароматическими спиртами. Приведя вышецитированныя историческія справки, я хотѣлъ обратить вниманіе изслѣдователей на тѣ поправки, которыя должны быть внесены во всѣ послѣдующія статьи г. Чугаева, начиная съ его диссертации.

Далѣе не мѣшаетъ обратить вниманіе и на то, что изъ такъ наз. прочнаго ксантогената, вполнѣ ствіи Чугаевъ<sup>1)</sup> пытался получить одинъ изъ изомерныхъ туйеновъ въ чистомъ видѣ, но ему это не удалось, такъ какъ туйенъ его правый или  $\beta$  оказался съ удѣльнымъ вращеніемъ  $+77,43^\circ$ , тогда какъ нами гораздо раньше его полученный правый туйенъ имѣлъ удѣльное вращеніе  $+90^\circ$ .

Въ нѣмецкой статьѣ Чугаева<sup>2)</sup> указано, что  $\beta$ -туйенъ твердый, а въ русскомъ оригиналѣ этого нѣтъ. Врядъ ли былъ у Чугаева углеводородъ твердый, такъ какъ нашъ туйенъ, гораздо больше вращающій жидкій. По этому въ сочиненіи Aschan'a (Chem. Alicykl. Verb. 1905 г. стр. 191) и Semmler „Die Aetherischen Öle“ 1906 г. VII. Lieferung 87 стр., вкралась та-же ошибка.

Фактъ неполученія Чугаевымъ чистаго  $\beta$ -туйена даетъ право предполагать, что ксантогенатъ такъ называемый прочный или содержалъ непрочный, или же туйенъ правый во время нагрѣванія изомеризовался въ лѣвый, нашъ же ксантогенатъ прочный перешелъ въ непрочный. При вѣроятіи перваго предположенія слѣдуетъ, что и прочный ксантогенатъ въ присутствіи непрочнаго

1) Ж. Р. Ф. Х. О. 36, (1904), 1013.

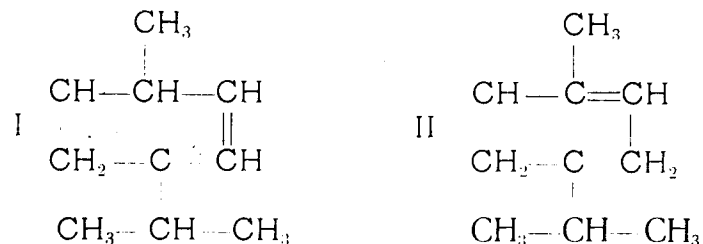
2) В. 37, 1481, 1904.

разлагается довольно легко. Два остальные предположенія еще менѣе обоснованы. Но какъ бы тамъ ни было, здѣсь полная аналогія съ прочными и непрочными галоидангидридами вторичныхъ спиртовъ. Что представляетъ такъ называемый непрочный туйиловый ксантогенатъ, неизвѣстно. Весьма вѣроятно, что онъ окажется соответствующимъ третичному спирту.

Возвращаясь къ строенію туйена изъ ксантогената и принимая его за смѣсь пока двухъ химическихъ изомеровъ со строеніемъ, отвѣчающимъ туйону Землера, мы согласно прежнимъ нашимъ указаніямъ<sup>1)</sup> считаемъ, что трудноокисляющійся туйенъ имѣетъ двойную связь между двувторичными углеродными атомами и даетъ при окисленіи перманганатомъ изомеръ камфорной кислоты гомо-танацетондикарбоновую кислоту и ея продукты дальнѣйшаго окисленія.

Однако нельзя не подчеркнуть здѣсь, что въ отличіе отъ борнилена, окисляющагося весьма легко и нацѣло въ камфорную кислоту, туйенъ правый, низкокипящій трудно окисляется и остается въ остаткахъ. Къ продуктамъ окисленія втораго туйена, содержащаго двойную связь между третично-вторичными атомами углерода, надо отнести  $\alpha$ -кетониклоту,  $\alpha$ -дикарбоновую кислоту и продукты измѣненія или дальнѣйшаго окисленія этихъ двухъ кислотъ. Однимъ словомъ, туйены при окисленіи дали, какъ и ожидалось, тѣ самые продукты, какіе получаютъ изъ самого туйона. Отсюда слѣдуетъ дальнѣйшій выводъ, что діагональная связь въ этихъ соединеніяхъ осталась нетронутой. Принимая строеніе туйиловаго спирта Землера, двумъ туйенамъ надо придать слѣдующія формулы:

1) Journ. f. p. Ch. (2), 69, 176. 1904, Январь.



Съ этими формулами не согласуются превращения всего туйиловаго ряда — ни туйона, туйиловаго спирта и его галоидангидридовъ, туйеновъ (орто), туйена (псевдо) или сабинена и наконецъ ни кислотъ —  $\alpha$ -кетона,  $\alpha$ -дикарбоновой, такъ какъ при разверзаніи діагональной связи въ этихъ соединеніяхъ всегда образуются производныя, содержащія элементы  $x$  (гидроксила, галоидовъ и т. п.) въ изопропильной группѣ, чего представить изъ формулы туйона Земмлера безъ допущенія глубокихъ изомеризаций, какъ въ кислотѣ, такъ и въ щелочной средѣ, нельзя. Всѣ эти факты вынуждаютъ признать въ туйонѣ каранное строеніе, согласное со всѣми превращеніями соединеній туйиловаго ряда, какъ и было еще въ 1902 г. предложено Кондаковымъ, а въ настоящемъ изслѣдованіи это вполне подтверждено.

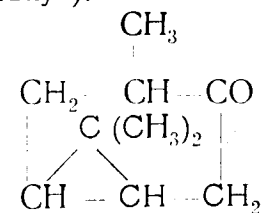
Возраженія, сдѣланныя сторонникомъ формулы Земмлера Чугаевымъ въ его диссертациі, а впоследствии и въ послѣдней его статьѣ<sup>1)</sup> и Земмлеромъ въ его послѣдней статьѣ<sup>2)</sup> и въ его цитированномъ сочиненіи противъ формулы Кондакова, были этимъ послѣднимъ уже опровергнуты<sup>3)</sup> по скуднымъ тогда фактамъ и въ настоящее время послѣ получен-

1) Br. 36, 1904, 1003.

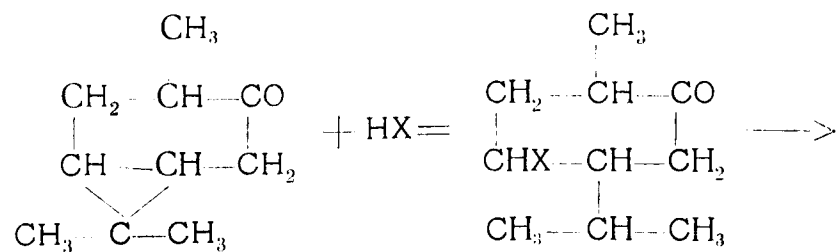
2) Br. 36, 4368, 1903.

3) Journ. f. p. Chem. (2), 69, (1904), 176.

ныхъ данныхъ остаются въ полной силѣ. Можно прибавить къ нимъ еще слѣдующее. Карвотанацетонъ продуктъ изомеризаціи танацетона, какъ известно, по представленіямъ Кондакова образуется черезъ промежуточный кетонъ. Но такъ какъ этотъ кетонъ<sup>1)</sup> при окисленіи  $\text{KMnO}_4$  даетъ кислоты пировиноградную и изопропилянтарную, то можно думать что строеніе его нѣсколько иное, т. е. отвѣчающее строенію кетона промежуточнаго, ибо изъ такого кетона образованіе и пировиноградной, и изопропилянтарной кислотъ вполне понятно. Во всякомъ случаѣ требуется провѣрить строеніе карвотанацетона. На основаніи всѣхъ имѣющихся фактовъ едва ли теперь можно отрицать, что строеніе всего туйиловаго ряда соединеній нами окончательно установлено и имѣетъ каранную группировку<sup>2)</sup>.

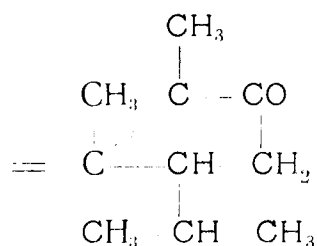
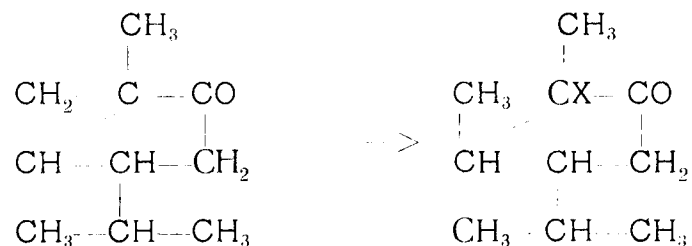


Такъ наприм. превращеніе туйона въ изотуйонъ изъ формулы Кондакова происходитъ по такой схемѣ:

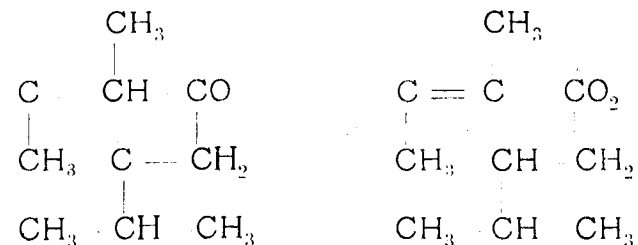
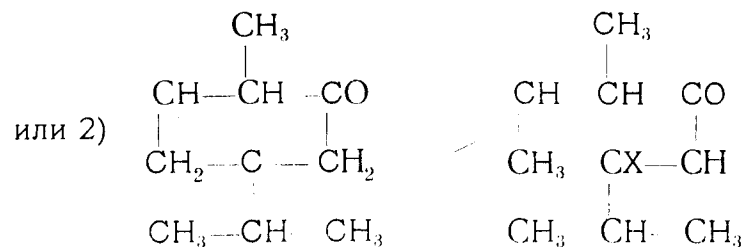
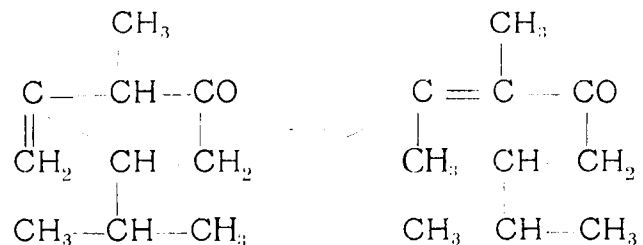
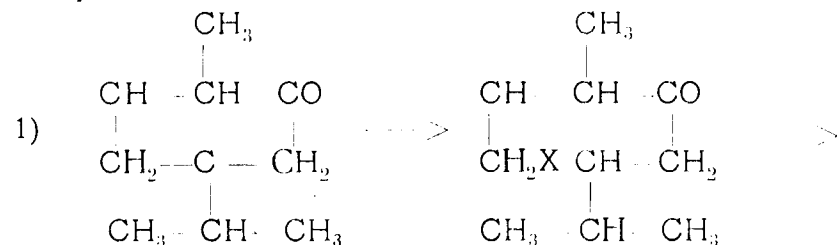


1) Ber. Ber. 33, (1900), 2454; 34, (1901) 1924.

2) Chem. Zeit. 1902, 26, 62.



Эта же изомеризация по представлению Землера совершается такъ:

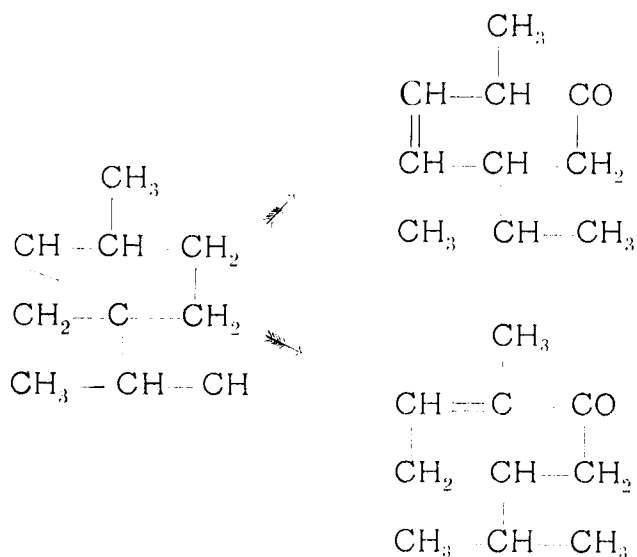


Изъ этихъ схематическихъ представлений видно, что превращеніе туйона въ изотуйонъ удовлетворительно объясняютъ формулы обоихъ авторовъ (Землеръ и Кондаковъ) и что въ обоихъ случаяхъ эта изомеризация совершается при посредствѣ четырехъ, весьма похожихъ, промежуточныхъ стадій. Которое изъ этихъ представлений соотвѣтствуетъ дѣйствительности пока нельзя указать, такъ какъ не получено и не изслѣдовано промежуточныхъ соединений, а лишь конечный продуктъ реакціи — изотуйонъ.

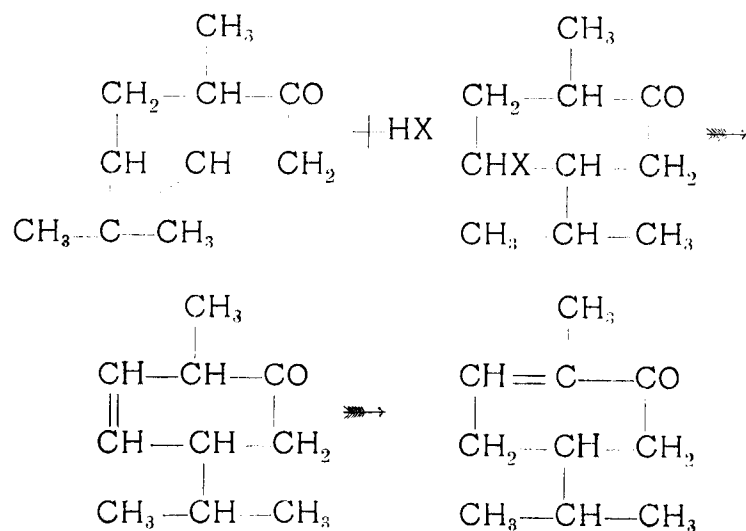
Что касается превращенія туйона въ карвотанацетонъ, то, какъ увидимъ, эта реакція и по представлению Кондакова, отчасти и Землера сопровождается миграціей двойной связи. Въ этомъ нѣтъ ничего невѣроятнаго, такъ какъ превращеніе танацетона въ карвотанацетонъ сопровождается, какъ это видно изъ изслѣдованій Гарриса, весьма глубокими измѣненіями. Карвотанацетона образуется лишь 20%, большая же часть даетъ неизслѣдованные еще побочные продукты, между прочимъ метанъ.

Кондаковъ даетъ этому обстоятельству двоякаго рода объясненія — „или діагональная связь, развѣрзаясь, уводитъ водородъ изъ группы  $\text{CH}_2$  съ образованіемъ промежуточнаго непредѣльнаго кетона, перегруппировывающагося потомъ въ карвотанацетонъ, или же водородъ уходитъ изъ группы  $\text{CH}_3 - \text{CH}$  съ

прямымъ переходомъ въ этотъ послѣдній (карвота-нацетонъ.)



Изъ формулы Кондакова можно это превращеніе представить по первой схемѣ, т. е.



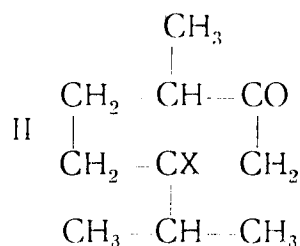
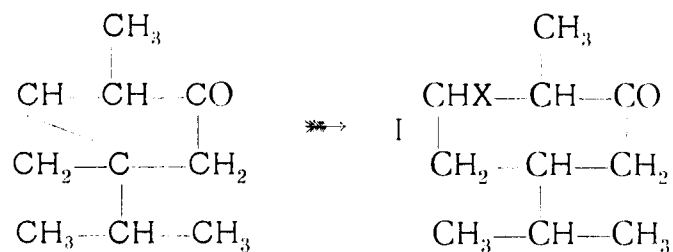
Сужденія, по которымъ Кондаковъ пришелъ къ своему уже приведенному выше мнѣнію по вопросу объ изомеризаціи туйона, совершенно расходятся съ взглядами Землера, Валлаха и др. На основаніи фактовъ, полученныхъ нами при изслѣдованіи туйиловыхъ дериватовъ, онъ говоритъ<sup>1)</sup>, что, если туйонъ, дѣйствительно, имѣетъ діагональную связь, (а въ этомъ сомнѣнія быть не можетъ), то и изомерныя превращенія этого кетона могутъ совершаться на счетъ разверзанія этой діагональной связи, аналогично тому, какъ это происходитъ при полиметиленныхъ углеводородахъ вообще и триметиленныхъ въ особенности, или при гидроароматическихъ съ діагональной связью, т. е. какъ простѣйшій членъ полиметиленныхъ углеводородовъ, самъ триметилень при высокой температурѣ превращается въ пропиленъ (Tanator)<sup>2)</sup> и его гомологи еще легче подъ вліяніемъ кислотъ даютъ производныя, отвѣчающія этиленнымъ углеводородамъ или, какъ каронъ переходитъ въ карвеонъ, или какъ въ пиненѣ разверзается пицеановое кольцо и въ камфорныхъ производныхъ камфоцеановое, а въ фенхиловыхъ фенхоцеановое кольцо, тоже самое наблюдается, очевидно, и на туйонѣ.

Далѣе проф. Кондаковъ говоритъ, что разверзаніе въ туйонѣ триметилленнаго кольца въ различныхъ направленіяхъ можетъ дать или гексиметиленныя, или пентаметиленныя производныя слѣдующимъ путемъ. При размыканіи діагональной связи въ туйонѣ подъ различными вліяніями и въ частности подъ вліяніемъ кислотъ будутъ сначала получиться два

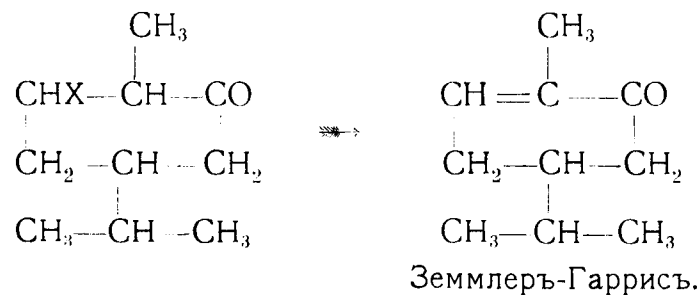
1) Chem. Zeit. 1902. 26. 62. 720.

2) Berl. Ber. 32, (1899), 702.

слѣдующихъ продукта присоединенія ихъ, если исходить изъ формулы строения туйона Землера.



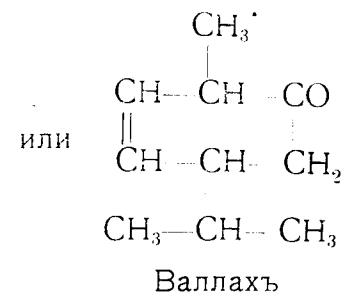
При отщепленіи отъ нихъ элементовъ кислоты въ различнымъ направленіяхъ получатся различные кетоны. Такъ изъ перваго соединенія получится  $\Delta$  6-ментен-2-онъ активный по Гаррису<sup>1)</sup> или карвота-нацетонъ Землера<sup>2)</sup>, или кетонъ со строеніемъ первоначально даннымъ изотуйону Валлахомъ<sup>3)</sup>.



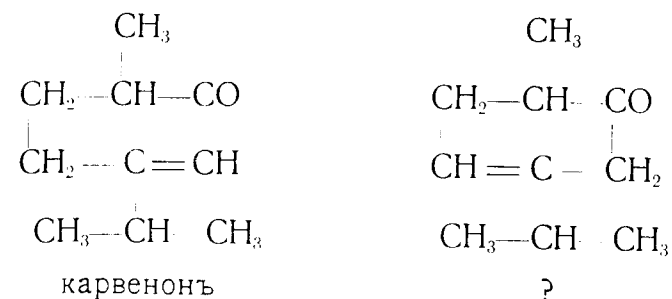
1) Ber. Ber. 34. (1901), 1924.

2) Ber. Ber. 27. (1894), 1895; Ber. Ber. 33, (1900), 2454.

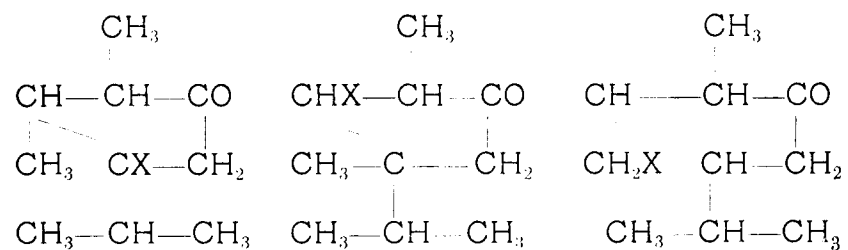
3) Lieb. Ann. 286, (1895), 101.



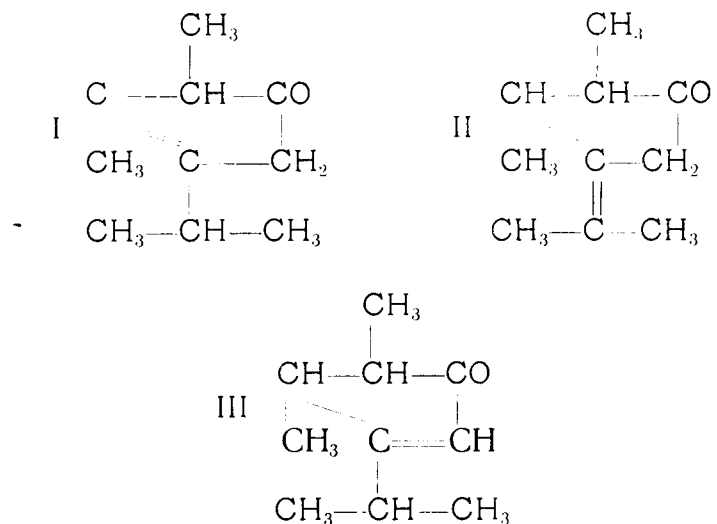
Изъ второго же гипотетическаго продукта, образующагося изъ туйона присоединеніемъ НХ по діагональной же связи, но въ другомъ направленіи, при отпадении НХ въ трехъ направленіяхъ получатся слѣдующіе кетоны:



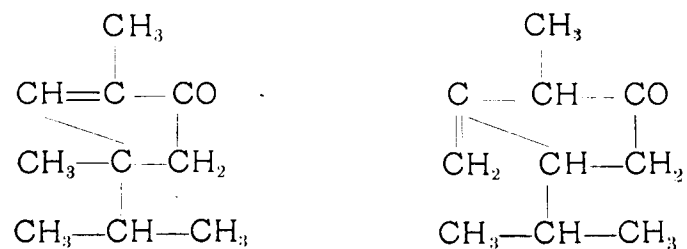
Наконецъ, если разверзаніе триметиленнаго кольца въ туйонѣ идетъ въ сторону образованія пентаметиленныхъ производныхъ, то первоначальныхъ гипотетическихъ продуктовъ будетъ три:



изъ которыхъ первый даетъ три такихъ непредѣльныхъ кетона :



а второй и третій дадутъ по одному кетону :



Таковы теоретическія представленія на изомеризацію и строеніе туйона проф. Кондакова — взгляды вполнѣ согласные со всѣми извѣстными въ настоящее время фактами. Поэтому единственно пока вѣрной формулой для туйона остается предложенная имъ формула.

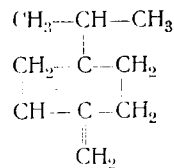
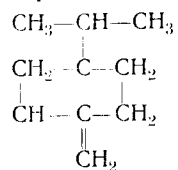
Въ заключеніе считаю своимъ долгомъ поблагодарить здѣсь многоуважаемаго профессора Ивана Лаврентьевича Кондакова какъ за предложенную тему, такъ и за руководство во время настоящей работы.

### Замѣченныя опечатки.

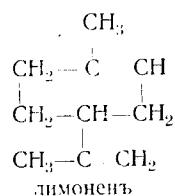
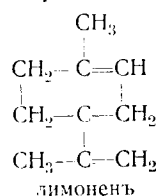
напечатано:

слѣдуетъ читать:

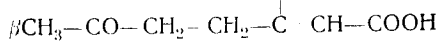
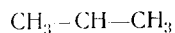
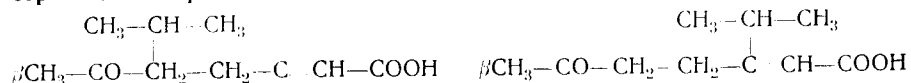
страница 9 середина



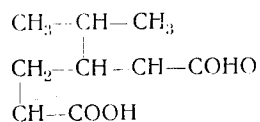
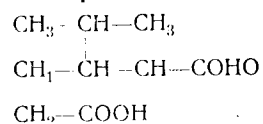
страница 21 середина



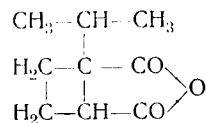
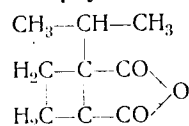
страница 30 середина



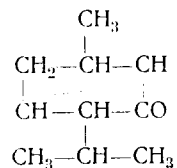
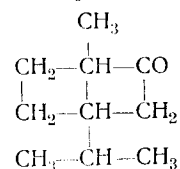
страница 32 середина



страница 34 вверху



страница 51 внизу



### Положенія.

1. Туйиловый спиртъ при обработкѣ галоидными соединениями фосфора и галоидоводородными кислотами даетъ смѣсь вторичныхъ и третичныхъ галоидангидридовъ, т. е. наступаетъ изомеризація, установленная для всѣхъ вторичныхъ гидроароматическихъ спиртовъ.
2. Туйиловыя производныя переходятъ въ терпеновыя, образованіе которыхъ не объясняетъ удовлетворительно формула строенія туйона Землера.
3. Ксантогеновый методъ не даетъ однородныхъ углеводовъ, вслѣдствіе физической и химической изомеризаціи, наступающей какъ при полученіи ксантогената, такъ и при разложеніи его.
4. Формула строенія туйона Землера, какъ необъясняющая всѣхъ превращеній его, не можетъ считаться окончательной.
5. Строеніе камфоры, установленное Бредтомъ, общепринято, а механизмъ образованія изъ пинена искусственной камфоры Kind'a остается открытымъ.
6. Артельное веденіе аптечнаго дѣла выгодно какъ для общества, такъ и для самихъ фармацевтовъ.